

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

RÉDUCTION DU COLMATAGE MEMBRANAIRE PAR OZONATION ET  
FILTRATION SUR CHARBON ACTIF

NOAM GEISMAR

DÉPARTEMENT DES GÉNIES CIVIL, GÉOLOGIQUE ET DES MINES

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES  
(GÉNIE CIVIL)

DÉCEMBRE 2011

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

RÉDUCTION DU COLMATAGE MEMBRANAIRE PAR OZONATION ET  
FILTRATION SUR CHARBON ACTIF

Présenté par : GEISMAR Noam

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Mme PRÉVOST Michèle, Ph.D., présidente

M. BARBEAU Benoit, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. GADBOIS Alain, M.Sc.A., membre

## DÉDICACE

*Je dédicace ce mémoire à mes parents, Dany et Alain Geismar, pour leur soutien inconditionnel*

## REMERCIEMENTS

Ce mémoire achève deux années de recherche qui se sont déroulées dans un contexte vraiment convivial. L'hospitalité québécoise n'est pas une légende : c'est bien grâce aux personnes qui composent Montréal que cette ville est si chaleureuse, même durant ses mois les plus froids. J'aimerais donc remercier de manière générale toutes les personnes qui m'ont permis de me sentir au Québec comme chez moi, et plus spécifiquement :

Benoit Barbeau, cher directeur de maîtrise, qui a su me proposer un sujet correspondant à mes attentes et me laisser suffisamment de champs libres pour que je puisse me l'approprier. Merci encore pour tes conseils avisés et ta bonne humeur.

Annie Carrière, qui m'a aidé au début de la maîtrise lorsque je n'avais encore aucune vision globale du projet. Encore merci pour ton aide précieuse.

Édith Laflamme et Guillaume Hainaut de John Meunier Inc., pour leur aide précieuse sur l'usine pilote et leur disponibilité.

Yves Fontaine et Mireille Blais, pour leur aide inestimable sur le montage expérimental, les conseils techniques, l'approvisionnement en eau... Je ne sais pas ce que j'aurais fait sans vous, un grand Merci !

Jacinthe Mailly et Julie Phillibert, fameuses responsables Santé et Sécurité, qui m'ont bien aidé après un malencontreux accident de laboratoire. Grâce à vous, mes pieds sont toujours intacts !

Marcellin Fotsing, pour sa bonne humeur et les analyses de zetasizer.

France Boisclair, super secrétaire, je ne sais pas comment la Chaire va pouvoir se passer de toi...

Les étudiants de la Chaire, la liste serait trop longue à énumérer, qui ont tous contribué à garder une atmosphère joviale et sympathique.

Enfin, je tiens à remercier ma famille et mes amis pour le soutien qu'ils m'ont apporté, notamment Ulrika Nilsson pour m'avoir supporté dans les pires moments de stress. Tack så mycket, snygging !

## RÉSUMÉ

À l'initiative d'une coopération entre la Chaire Industrielle CRSNG en Eau Potable et l'entreprise John Meunier Inc., l'impact d'un prétraitement constitué d'une ozonation suivie d'une filtration sur charbon actif biologique (CAB) sur le colmatage de membranes basse-pression (MBP) a été étudié en laboratoire et sur une usine pilote. Les performances des prétraitements ont été mesurées en utilisant un indice récemment développé: l'Unified Membrane Fouling Index (UMFI). Cet indice permet de différencier le colmatage total (UMFI<sub>T</sub>) du colmatage physiquement irréversible (UMFI<sub>R</sub>) et chimiquement irréversible (UMFI<sub>C</sub>). Un intérêt particulier a été adressé à sa limite de détection (UMFI<sub>MIN</sub>), jamais abordé auparavant.

La MBP en polymère (polyéthersulfone et polyvinylpyrrolidone PES/PVP,  $d_{\text{pores}} = 0,025 \mu\text{m}$ ) a montré de meilleures performances en eaux brutes que les deux MBP en céramique (carbure de silice SiC,  $d_{\text{pores}} = 0,005 \mu\text{m}$ ; dioxyde de titane TiO<sub>2</sub>,  $d_{\text{pores}} = 0,100 \mu\text{m}$ ), probablement en raison de son flux d'opération plus faible.

L'ozonation a permis de diminuer le colmatage des trois membranes étudiées. La diminution du colmatage a été associée à l'abatement de la fraction hydrophobique de la matière organique naturelle (acides humiques et fulviques). Il était cependant nécessaire d'éviter de mettre en contact un résiduel d'ozone avec la MBP en polymère pour éviter de compromettre son intégrité physique. Aucun impact significatif n'a été observé entre l'ozonation et la filtration CAB en laboratoire. En usine, une légère amélioration (7,5 %) du colmatage total a été observée après la filtration CAB, mais aucun impact sur le colmatage physiquement. Les UMFI<sub>T</sub> mesurés avec le montage expérimental sous-estimaient les UMFI<sub>T</sub> observés à l'usine d'un facteur 3. Les différences ont été attribuées à des facteurs d'échelle, des modes d'opérations et une qualité d'eau prétraitée différents de ceux en usine.

En l'absence de précurseurs du colmatage ne pouvant être observé en continu, l'UMFI se présente donc comme un indice de colmatage facile à mettre en place. Le montage expérimental développé dans ce mémoire nécessiterait cependant des améliorations afin d'éviter de sous-estimer le colmatage observé en usine. Le développement d'un montage automatisé et sa comparaison avec l'usine pilote seraient une perspective logique à ce projet de recherche

## ABSTRACT

Cooperation between the Industrial-NSERC Chair in Drinking Water and John Meunier Inc. led to the study of ozonation followed by biological activated carbon (BAC) filtration as a mean of reducing low pressure membrane (LPM) fouling. Pretreatments performances were measured using the Unified Membrane Fouling Index (UMFI) in a laboratory and full scale pilot. This index distinguished the total fouling ( $UMFI_T$ ) from the physically irreversible fouling ( $UMFI_R$ ) and the chemically irreversible fouling ( $UMFI_C$ ). The detection limit of the UMFI method ( $UMFI_{MIN}$ ) has been studied, which is unique in the literature.

Polymeric LPM (polyethersulfone and polyvinylpyrrolidone PES/PVP,  $d = 0.025 \mu m$ ) showed better performances with raw waters than the two ceramic LPM (Silicon carbide,  $d = 0.005 \mu m$ ; Titanium dioxide,  $d = 0.100 \mu m$ ), most likely due to its lower permeate flux.

Ozonation reduced fouling for the three membranes studied by reacting with the low molecular weight hydrophobic fraction (humic and fulvic acids) of the natural organic matter (NOM). It was however necessary to avoid any contact between ozone residual and the polymeric membrane to prevent its loss of integrity.

Biofiltration had no significant impact on membrane fouling in the laboratory. The pilot showed a slight improvement (7.5 %) of the total fouling after biofiltration, but no significant impact on irreversible fouling. The  $UMFI_T$  measured at the laboratory underestimated the  $UMFI_T$  observed at the pilot by a factor 3. Scale-up effects, differences in operating mode and water quality are likely the cause of these differences.

Without fouling precursors easily monitored continuously, the UMFI was a good indicator for fouling and easy to utilize. The tests performed at laboratory-scale required improvements in order to avoid underestimating the  $UMFI_T$  observed at full-scale. Automation of the laboratory-scale pilot and its comparison with a full-scale plant would be a logical perspective to this research project.

## TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS .....	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT .....	VI
TABLE DES MATIÈRES .....	VII
LISTE DES TABLEAUX.....	X
LISTE DES FIGURES.....	XI
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS .....	XIV
LISTE DES ANNEXES.....	XVI
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Mise en contexte.....	1
1.2 Hypothèses de recherche.....	2
1.3 Originalité de la recherche .....	3
1.4 Objectifs de la recherche .....	3
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE.....	4
2.1 Principes de base de la filtration membranaire .....	4
2.1.1 Concepts liés au colmatage .....	7
2.1.2 Colmatage d'une membrane.....	9
2.1.3 Facteurs influençant le colmatage.....	10
2.1.4 Modèle des résistances en série.....	11
2.1.5 Lois du colmatage .....	13
2.2 Impact des prétraitements sur le colmatage membranaire .....	16
2.2.1 Ozonation .....	17

2.2.2	Filtration sur charbon actif biologique .....	18
2.3	Synthèse des informations publiées sur les UMFI .....	18
CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE DE RECHERCHE .....		24
3.1	Impact de l’ozone sur l’intégrité des membranes en PES .....	24
3.1.1	Vérification de l’absence de résiduel en sortie de rétrolavages .....	25
3.1.2	Mesure de la consommation d’ozone exercée par des fibres creuses en PES/PVP ...	26
3.1.3	Ozonation en continu .....	27
3.2	Impacts des prétraitements sur le colmatage .....	29
3.2.1	Mesure en laboratoire .....	29
3.2.2	Comparaison des mesures en laboratoire avec l’usine pilote .....	29
3.2.3	Évaluation du colmatage irréversible en usine pilote .....	30
3.3	Méthodes analytiques .....	30
3.3.1	Caractérisation générale .....	30
3.3.2	Répartition du poids moléculaire apparent .....	31
3.3.3	Dynamic Particle Analyser4100 Flow Microscope (Brightwell) .....	31
CHAPITRE 4 RÉSULTATS .....		32
4.1	Intégrité des membranes en PES/PVP en contact avec de l’ozone dissous .....	32
4.1.1	Consommation d’ozone exercée par des fibres creuses en PES/PVP .....	33
4.1.2	Perte d’intégrité d’un module ozoné en continu .....	38
4.2	Réduction du colmatage observé en laboratoire avec le montage expérimental .....	40
Colmatage en laboratoire et en usine pilote .....		41
4.2.1	Comparaison du colmatage total observé à l’usine et avec le montage expérimental .....	42
4.2.2	Colmatage total et physiquement irréversible des filières OFM et OMF .....	49
CHAPITRE 5 SYNTHÈSE ET DISCUSSION .....		58



5.1	Limite de détection des UMFI .....	58
5.2	Impact de l’ozone et de la filtration CAB sur le colmatage membranaire .....	61
5.2.1	Colmatage en laboratoire .....	61
5.2.2	Comparaison des colmatages en laboratoire et en usine .....	62
5.3	Intégrité membranaire et ozone .....	64
5.4	Impact de la qualité de l’eau sur le colmatage .....	65
CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS .....		68
BIBLIOGRAPHIE .....		71
ANNEXES .....		75
ARTICLE: VARIABILITY AND LIMITS OF THE UNIFIED MEMBRANE FOULING INDEX: APPLICATION TO THE REDUCTION OF LOW-PRESSURE MEMBRANE FOULING BY OZONATION AND BIOFILTRATION .....		75

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Lois du colmatage selon le modèle d'Hermia (1982).....	13
Tableau 2: Les différents UMFI dans la littérature .....	16
Tableau 3: Différences des modules membranaires entre les deux filières .....	30
Tableau 4: Données calculées pour évaluer la demi-vie de l'ozone en fonction du nombre de membranes en PES/PVP .....	35
Tableau 5: Comparaison entre les $UMFI_T$ obtenus à l'usine pilote et avec le montage expérimental. ....	45
Tableau 6: Membranes characteristics and operating conditions.....	79
Tableau 7 : Characteristics of raw water, ozonated and BAC filtrate.....	89

## LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Hiérarchie des procédés membranaires. ....	5
Figure 2: Photographie de fibres creuse de membranes UF-PES/PVP .....	6
Figure 3: Schéma d'un module membranaire.....	7
Figure 4: Filtration d'eau de surface par une membrane UF (Carbure de silicium, $D_{\text{pores}} = 0,005 \mu\text{m}$ , 100 lmh).....	8
Figure 5: Cycle de filtration d'eau de rivière par une membrane céramique UF (Carbure de silicium, $D_{\text{pores}} = 0.005 \mu\text{m}$ , 100 lmh) .....	10
Figure 6: Différentes résistances hydrauliques s'appliquant lors du colmatage d'une membrane .	12
Figure 7: Calcul des UMFI, cas de l'ultrafiltration d'une eau de surface (Carbure de silicium, $D_{\text{pores}} = 0.005 \mu\text{m}$ , 100 lmh).....	15
Figure 8: Distribution des probabilités cumulatives des UMFI. ....	22
Figure 9 : Schéma des trains OMF et OFM .....	25
Figure 10: Mesure du résiduel d'ozone en amont et en aval du module membranaire .....	26
Figure 11: Mesure de la consommation d'ozone exercée par les membranes en PES .....	27
Figure 12: Montage pour le test d'intégrité .....	28
Figure 13: Observation de la perte d'intégrité de fibres creuses en PES/PVP. ....	33
Figure 14: Décroissance de l'ozone causée par les membranes en PES.....	34
Figure 15: Coefficient de décroissance et demi-vies de l'ozone en fonction du poids sec de membrane. ....	35
Figure 16: Structure type du polyethersulfone.....	36
Figure 17: Constantes cinétiques d'ordre 2 .....	37
Figure 18: Résiduel d'ozone et Ct cumulatif en fonction du temps de filtration.....	38
Figure 19: Mesure du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire. ....	39
Figure 20: Tests d'intégrité.....	39

Figure 21: Distribution de probabilité cumulative des UMFI <sub>T</sub> . .....	44
Figure 22: Analyse HPSEC-UV (gauche) et particules (droite). .....	47
Figure 23: Évolution du flux spécifique normalisé de chaque membrane. ....	49
Figure 24: Colmatage total des filières OMF et OFM en fonction du temps (a) et leur distribution de probabilité cumulative (b) .....	50
Figure 25: Analyse Pareto des paramètres affectant UMFI <sub>T</sub> . .....	51
Figure 26: Étude de la turbidité (axe de gauche) à l'eau brute et en sortie du filtre CAB, et des UMFI <sub>T</sub> de la filière OFM (axe de droite) en fonction du temps .....	52
Figure 27: Détermination du colmatage physiquement irréversible UMFI <sub>R</sub> .....	53
Figure 28: Évolution de 1/J's (axe de gauche) et de UMFI <sub>T</sub> (axe de droite). ....	55
Figure 29: Analyse Pareto des paramètres (turbidité, pH, température) affectant le colmatage total de la filière OFM. ....	56
Figure 30: corrélation entre les UMFI <sub>T</sub> et la turbidité en sortie du filtre CAB. ....	56
Figure 31: Comparaison du pH et de la turbidité en sortie du filtre CAB (axe de droite) et des UMFI <sub>T</sub> (axe de gauche) en fonction de la date. ....	57
Figure 32: UMFI dans la littérature et obtenus par expérience en laboratoire selon le type d'eau. .....	60
Figure 33: Dépendance des UMFI <sub>MIN</sub> en fonction de la membrane et du volume spécifique de filtrat. ....	61
Figure 34: Corrélation entre UMFI <sub>T</sub> et la turbidité mesurée à l'eau brute – essais en laboratoire .	66
Figure 35: Corrélation entre UMFI <sub>T</sub> et turbidité mesurée a) à l'eau brute pour le train OMF et b) après filtration CAB pour le train OFM .....	66
Figure 36: Pre-treatment units for ozonation and BAC filtration of raw water .....	78
Figure 37: Repeatability assays .....	84
Figure 38: Seasonal variability .....	86
Figure 39: Impact of membrane materials on fouling fractions: .....	88

Figure 40: Effects of ozonation and BAC filtration on AMWD: UVA response (at 260 nm) in cm-1 versus MW in Da .....	90
Figure 41: Impact of ozone on fouling reduction for the three membranes investigated. ....	91
Figure 42: Reductions of total fouling (UMFIT) for the three membranes .....	93
Figure 43 Température et pH à la sortie des membranes des deux filières de traitement.....	106
Figure 44: Turbidités de l'eau brute, du perméat d'ultrafiltration et de l'eau filtrée sur du charbon actif biologique des trains OMF (eau) et OFM (bas) .....	107
Figure 45: Suivi du pH, de la température et de la turbidité de la filière OFM durant le mois de juillet.....	108

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

$\eta$	Viscosité de l'eau (Pa.s)
CAB	Charbon actif biologique
COD	Carbone organique dissous (mgC L <sup>-1</sup> )
CIFI	Chemically irreversible fouling index (m <sup>2</sup> L <sup>-1</sup> )
D <sub>pores</sub>	Diamètre nominal des pores (m)
HIFI	Hydraulically irreversible fouling index (m <sup>2</sup> L <sup>-1</sup> )
$J_s$	Flux spécifique de perméat (L h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )
$J'_s$	Flux spécifique de perméat normalisé, sans unité
K	Résistances hydrauliques (m <sup>-1</sup> )
L <sub>p</sub>	Perméabilité membranaire (L h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> bar <sup>-1</sup> )
MBP	Membrane basse pression
MF	Microfiltration
MFI	Modified fouling index
MHP	Membrane haute pression
MON	Matière organique naturelle
NF	Nanofiltration
OFM	Filière de prétraitement : Ozone – filtration biologique – membrane
OI	Osmose inverse
OMF	Filière de prétraitement : Ozone – membrane – filtration biologique
PES	Polyéthersulfone
PTM = $\Delta P$	Pression transmembranaire (bar <sup>-1</sup> )
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
PVP	Polyvinylpyrrolidone

SDI	Silt density index
SPD	Sous-produits de désinfection
TFI	Total Fouling Index ( $\text{m}^2 \text{L}^{-1}$ )
UF	Ultrafiltration
UMFI	Unified membrane fouling index
UMFI <sub>T</sub>	Indice du colmatage totale ( $\text{m}^2 \text{L}^{-1}$ )
UMFI <sub>R</sub>	Indice du colmatage physiquement irréversible ( $\text{m}^2 \text{L}^{-1}$ )
UMFI <sub>C</sub>	Indice du colmatage chimiquement irréversible ( $\text{m}^2 \text{L}^{-1}$ )
UMFI <sub>i</sub>	Équivalent à UMFI <sub>T</sub> , cas des cycles multiples ( $\text{m}^2 \text{L}^{-1}$ )
UMFI <sub>150</sub>	Équivalent à UMFI <sub>R</sub> , cas des cycles multiples ( $\text{m}^2 \text{L}^{-1}$ )
$V_F$	Volume spécifique ( $\text{L m}^{-2}$ )

## LISTE DES ANNEXES

ARTICLE: Variability and limits of the Unified Membrane Fouling Index: application to the reduction of low-pressure membrane fouling by ozonation and biofiltration.....	75
A. Informations générales sur les membranes en polymère (NORIT X- Flow).....	95
B. Informations générales sur les membranes en céramique (CÉRAMEM).....	101
C. Différence de l'eau prétraitée entre les trains OMF et OFM de l'usine pilote.....	105



## CHAPITRE 1 INTRODUCTION

### 1.1 Mise en contexte

Le développement récent des technologies membranaires de filtration d'eaux de surface et souterraines s'explique en grande partie par les efforts soutenus de l'industrie en recherche et développement. Cette tendance s'observe notamment au Québec par le nombre de fiches d'évaluation technique émises par le comité conjoint du ministère des Affaires municipales et des Régions et du ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs (Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs (MDDEP), 2011): à ce jour, 25 fiches ont été émises pour des technologies membranaires en validation à l'échelle réelle et 5 pour des technologies considérées comme éprouvées. Cet engouement est dû aux avantages offerts par la filtration membranaire : faible empreinte au sol, facilité d'opération et obtention des crédits élevés d'enlèvement en matière de désinfection permettant de satisfaire aux exigences du règlement sur la qualité des eaux potables (Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs du Québec (MDDEP), 2005).

Les efforts en R&D ont permis le développement de membranes de plus en plus abordables et possédant des porosités adaptées à leurs utilisations. Les membranes les plus utilisées dans le domaine du traitement d'eaux de surface sont les membranes de microfiltration (MF) et d'ultrafiltration (UF). Les membranes MF permettent l'abattement des particules responsables de la turbidité, dont les parasites tels que les oocystes de *Cryptosporidium* et les kystes de *Giardia*, lesquels font l'objet d'une réglementation. Les membranes UF possèdent une porosité plus faible que celle des MF et permettent l'enlèvement des virus en sus. Cependant, les membranes MF et UF ne permettent pas l'enlèvement de substances dissoutes, comme la matière organique naturelle. Or, l'enlèvement de la matière organique présente dans les eaux naturelles est primordial afin de limiter la recroissance bactérienne dans les réseaux de distribution et la production de sous-produits de désinfection (SPD). De plus, les composés responsables de la couleur, des goûts et des odeurs doivent être diminués afin de répondre aux critères esthétiques de distribution de l'eau. Il est donc souvent nécessaire d'appliquer des traitements en amont et/ou en aval de la filtration membranaire afin d'obtenir une qualité qui répond aux critères du guide de

conception des installations d'eaux potables (Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs (MDDEP), 2006).

Le choix du traitement, ainsi que de sa position par rapport à la membrane, va notamment dépendre d'un facteur crucial : le colmatage. Le colmatage membranaire correspond à l'accumulation de particules le long de la membrane ou dans ses pores et cause une augmentation de la résistance à la filtration. Cela se traduit par l'augmentation de la pression nécessaire pour filtrer un débit constant d'eau. Les membranes sont donc contraintes à être opérées en cycles de filtration ponctués de lavages physiques ou chimiques, ce qui diminue leur performance globale et augmente les coûts d'opération. Le colmatage membranaire fait l'objet de nombreuses études, dont la conclusion générale semble qu'il soit spécifique à la source d'eau et à la membrane choisie.

C'est dans ce cadre que s'inscrit le présent mémoire. À l'initiative d'une coopération entre la Chaire Industrielle CRSNG en Eau Potable et l'entreprise John Meunier Inc., l'impact d'ajouter un prétraitement constitué d'une ozonation suivi d'une filtration sur charbon actif biologique (CAB) en amont de trois types de membrane a été étudié en laboratoire. La préozonation est connue pour altérer la matière organique et diminuer son pouvoir colmatant, cependant cette étape a tendance à produire des précurseurs de SPD qui seront enlevés par l'étape de filtration sur charbon actif biologique. La configuration ozonation, filtration sur CAB suivie de la filtration membranaire était parallèlement validée à l'échelle d'une usine pilote, ce qui a permis un point de comparaison avec les essais en laboratoire.

## **1.2 Hypothèses de recherche**

Les hypothèses de recherche sont les suivantes :

1. La préozonation de l'eau brute va diminuer le colmatage des membranes. La diminution du colmatage des membranes peut être expliquée par la diminution de la matière organique naturelle hydrophobique (acides humiques et fulviques) et la diminution des composés de poids moléculaire élevé (les biopolymères), qui ont été pointés dans la littérature comme étant les principaux acteurs du colmatage.

2. L'ajout d'une étape de filtration biologique va diminuer la concentration en biopolymères et changer leur nature hydrophobique. Cela aura un impact significatif sur le colmatage irréversible.

### **1.3 Originalité de la recherche**

L'originalité de l'étude est l'utilisation de deux membranes céramiques qui possèdent des propriétés de résistance physique et chimique bien supérieures à celles des membranes en polymère. De plus, il a été choisi de quantifier le colmatage par un indice de colmatage récemment développé, l'*Unified Membrane Fouling Index* (UMFI), afin d'étudier sa variabilité et ses limites. En effet, peu d'informations existent dans la littérature au sujet de cet indice de colmatage ce qui ne nous permet pas à ce moment-ci d'avoir un avis critique sur l'importance d'un colmatage en terme d'UMFI ou sur la précision de cet indice.

### **1.4 Objectifs de la recherche**

Les objectifs de ce mémoire sont les suivants :

- A. Déterminer la précision de l'Unified Membrane Fouling Index et fournir une revue de littérature sur les UMFI, permettant ainsi un point de comparaison avec les résultats expérimentaux.
- B. Mesurer l'impact de l'ozonation et de la filtration biologique sur la réduction du colmatage membranaire en termes d'UMFI.
- C. Évaluer l'impact de l'ozonation sur l'intégrité des membranes en polyéthersulfone (PES)
- D. Évaluer dans quelle mesure la qualité de l'eau joue un rôle dans le colmatage membranaire.

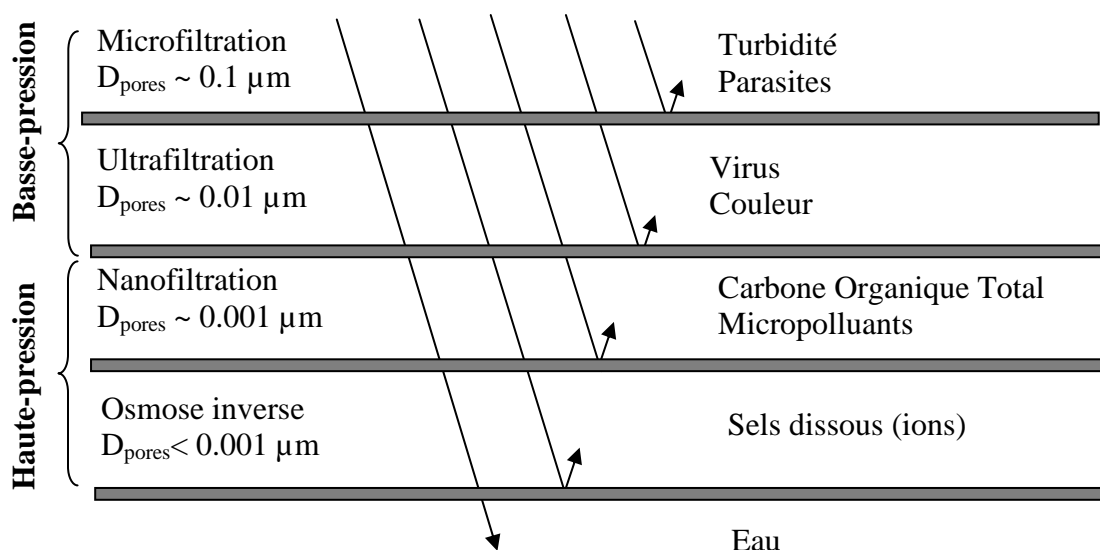
## **CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE**

Cette revue de littérature va dans un premier temps présenter les concepts fondamentaux de la filtration membranaire et du colmatage. Cela permettra au lecteur d'acquérir une meilleure compréhension au sujet de l'UMFI, l'indice de colmatage qui sera utilisé dans ce mémoire pour caractériser le colmatage membranaire. La deuxième partie de la revue se penchera sur la performance de deux prétraitements permettant de réduire le colmatage membranaire : l'ozonation et la filtration sur CAB. La troisième partie sera dédiée à un recensement des valeurs de UMFI tirées de la littérature scientifique afin de fournir au lecteur un ordre de grandeur des UMFI observés.

### **2.1 Principes de base de la filtration membranaire**

Il convient dans un premier temps d'introduire les concepts clefs entourant la filtration membranaire.

Une membrane est un procédé physico-chimique qui utilise la différence de perméabilité des composés présents dans l'eau afin de les séparer. Une membrane peut être représentée schématiquement comme une barrière physique poreuse comme le montre la figure 1, où le diamètre des pores va principalement définir quel type de contaminant sera retenu par la paroi. La classification des membranes par diamètre des pores est donnée à titre indicatif, une membrane d'ultrafiltration « serrée » pouvant avoir les mêmes propriétés d'enlèvement qu'une membrane de nanofiltration « lâche ». La littérature scientifique distingue aussi souvent deux catégories de membranes : les membranes basse-pression (MBP) et les membranes haute-pression (MHP). Les MHP, composées des membranes à osmose inverse (OI) et des membranes de nanofiltration (NF), sont utilisées pour l'enlèvement de composés dissous. Elles nécessitent des pressions d'opérations élevées (100-1000 PSI) et sont utilisées principalement pour le dessalement d'eaux saumâtres ou l'enlèvement de micropolluants. De tels traitements sont dispendieux et ne sont que rarement justifiés dans le cas de production d'eau potable à partir d'eaux de surface. Elles ne seront donc pas abordées plus en détail dans ce mémoire, qui se concentrera sur les MBP, lesquelles ont pour objectif principal d'éliminer les matières en suspension.



Adapté de Montgomery Watson Harza (2005)

Figure 1 : Hiérarchie des procédés membranaires.

Les membranes et leur mode d'opération. Les membranes d'ultrafiltration (UF) et de microfiltration (MF) font partie des MBP et sont les plus utilisées dans la filtration membranaire d'eau de surface. La MF permet l'enlèvement de la turbidité et des parasites et l'UF pousse le traitement avec l'enlèvement des virus et de certains acides humiques responsables de la couleur de l'eau. Dans le traitement de l'eau potable, les membranes utilisées sont généralement en **fibres creuses**, bien que d'autres types de membrane existent et sont utilisés en laboratoire. Une photographie de fibres creuses de membranes UF en polyethersulfone (PES) et polyvinylpyrrolidone (PVP) est montrée à la figure 2. Les fibres creuses possèdent un diamètre extérieur variant entre 0,5 et 2 mm et une épaisseur de paroi variant entre 0,07 et 0,6 mm (Montgomery Watson Harza (MWH), 2005).

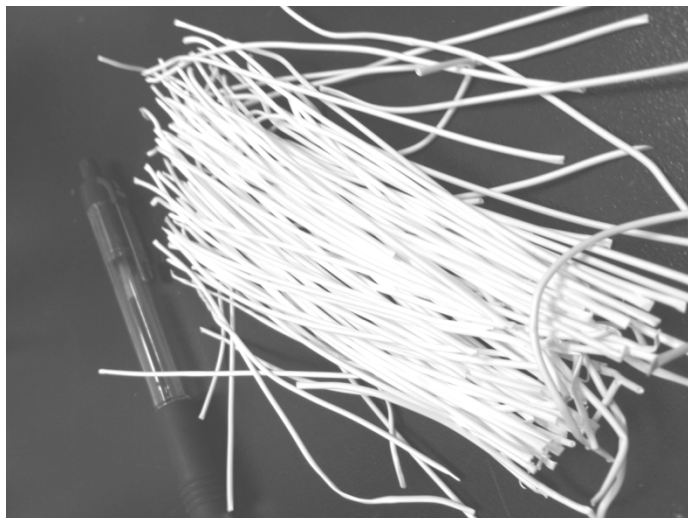
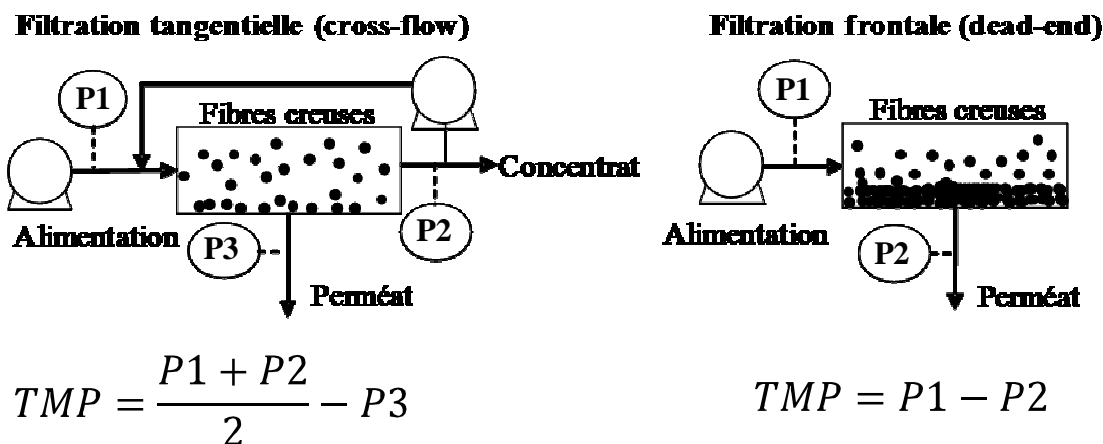


Figure 2: Photographie de fibres creuse de membranes UF-PES/PVP

La solution passant à travers la paroi membranaire est appelée **perméat**, et la solution retenue est appelée **concentrat**. On peut distinguer deux modes de filtration membranaire (figure 3): **la filtration tangentielle** (cross-flow) **et la filtration frontale** (dead-end). En filtration tangentielle, une partie du concentrat est recyclée en amont de la membrane afin de favoriser un écoulement turbulent à la surface de la membrane. L'avantage de ce mode de filtration est de réduire l'accumulation de composés à la surface de la membrane et ainsi, améliorer les performances de la filtration en termes de colmatage. Cependant, les coûts supplémentaires associés au pompage d'une partie du concentrat en font une solution dispendieuse. Dans le cas d'une filtration frontale, le débit d'eau alimentée en amont de la membrane est égal au débit de perméat (il n'y a pas de concentrat). Cette solution, plus simple et moins dispendieuse que la filtration tangentielle, a le désavantage d'encrasser plus rapidement la surface de la membrane et nécessite donc plus d'entretien.



adapté de Montgomery Watson Harza (2005)

Figure 3: Schéma d'un module membranaire.

Dans l'industrie, on utilise des modules membranaires constitués d'une multitude de fibres creuses afin d'augmenter la surface de filtration, qui peut ainsi varier de 8 à 70 m<sup>2</sup> par module (Montgomery Watson Harza (MWH), 2005). **Le flux spécifique de perméat J<sub>s</sub>**, donnée essentielle pour le dimensionnement de module de filtration, correspond au débit de perméat produit (L.h<sup>-1</sup>) par rapport à la surface de membrane (m<sup>2</sup>). On l'exprime généralement en L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>, ou lmh.

### 2.1.1 Concepts liés au colmatage

Durant la filtration membranaire, les solides s'accumulent sur la paroi membranaire causent une perte de charge qui entraîne une augmentation de la pression à appliquer afin de maintenir le débit de perméat constant. La différence de pression entre l'amont (alimentation) et l'aval (perméat) de la membrane est appelée la **pression transmembranaire (PTM)**. La PTM est l'indicateur du colmatage d'une membrane lorsque cette dernière est opérée à flux de perméat constant. Les MBP peuvent aussi être opérées à PTM constante et débit variable, mais cela est plus courant dans les laboratoires que dans les usines qui ont des besoins de production à respecter (Montgomery Watson Harza (MWH), 2005). La figure 4 est un exemple de cycle de filtration frontale d'une membrane UF (carbure de silicium, diamètre nominal des pores : 0,005 µm) opérée à un flux spécifique de 100 lmh. La PTM augmente linéairement en fonction du

temps, et double après seulement  $60 \text{ L.m}^{-2}$  de perméat produit par surface de membrane. Un lavage physique a été effectué afin de diminuer la PTM. Un lavage physique est typiquement constitué d'un lavage à contre-courant (ou **rétrolavage**) à débit plus élevé qui peut être couplé ou non avec un lavage à air sous pression. On peut voir que le deuxième cycle de filtration ne commence pas à la même PTM que le premier : l'augmentation de la PTM est causée par l'adsorption de particules sur la membrane et dans ses pores et qui ne peuvent être enlevées par des opérations de lavage physique (Yamamura, Kimura, & Watanabe, 2007). Ce colmatage est dit **physiquement irréversible**. Des lavages à base de produits chimiques permettent en général de diminuer ce colmatage.

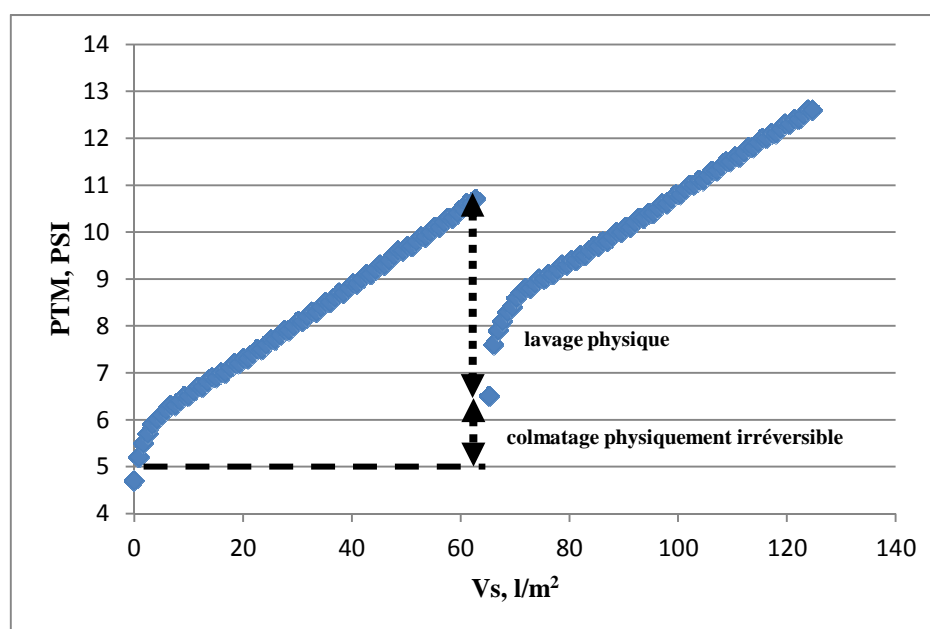


Figure 4: Filtration d'eau de surface par une membrane UF (Carbure de silicium,  $D_{\text{pores}} = 0,005 \mu\text{m}$ , 100 lmh)

**La perméabilité membranaire ( $L_p$ )** correspond au flux de perméat ( $J$ ) à  $20^\circ\text{C}$  divisé par la pression transmembranaire ( $PTM$ ). C'est le paramètre le plus utilisé pour suivre le colmatage. La perméabilité permet de prendre en compte la viscosité de l'eau en corrigeant avec la température. La perméabilité est exprimée généralement en  $\text{lmhbar}$  ( $\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$ ).

$$L_p(\text{lmhbar}) = \frac{J^{20^\circ\text{C}}(\text{lmh})}{PTM(\text{bar})} \quad \text{Eq.1}$$



Le flux spécifique de perméat ( $J^{20C}$ ) est dérivé de l'équation d'Arrhenius, qui, exprimée sous la forme d'un développement limité, a la forme suivante (United States Environmental Protection Agency (USEPA), 2003):

$$J^{20C} = J^T \times \frac{\mu_T}{\mu_{20}} = J^T \times (1,784 - 0,0575 \times T + 0,0011 \times T^2 - 10^{-5} \times T^3) \quad \text{Eq. 2}$$

Avec

$J^T$  : flux de perméat à T Celsius

$\mu_T$  : viscosité de l'eau à T Celsius

### 2.1.2 Colmatage d'une membrane

Le colmatage membranaire est reconnu comme étant la barrière principale au développement de la filtration membranaire dans l'industrie du traitement de l'eau (American Water Works Association (AWWA), 1992; Clark, 1998). Le colmatage d'une membrane correspond à une diminution de la perméabilité de la membrane due au dépôt de matières lors de la filtration. Les coûts énergétiques afin de maintenir un flux ou une pression constante peuvent alors devenir conséquents. Le colmatage a été classifié par Kimura et al. (2004) comme étant soit physiquement réversible ou irréversible suivant sa capacité à récupérer la perméabilité initiale par des opérations de nettoyage physique. Cependant, le colmatage physiquement irréversible peut être aussi fractionné en une partie réversible ou non par des opérations de nettoyage chimique. Pour plus de clarté, les différents colmatages qui seront abordés dans ce mémoire sont résumés par la figure 5, qui présente le colmatage d'une membrane céramique UF par une eau de surface (Rivière L'Assomption, Québec) suivi d'un lavage physique puis chimique. On y distingue trois types de colmatage :

- **le colmatage total** correspond à la perte de perméabilité après un cycle de filtration

$$(L_p^0 - L_p^{cycl\ e1});$$

- **le colmatage physiquement irréversible** est la différence entre la perméabilité initiale et celle récupérée après un lavage physique ( $L_p^0 - L_p^{LP}$ ), typiquement un rétrolavage à l'eau propre avec ou sans injection d'air;

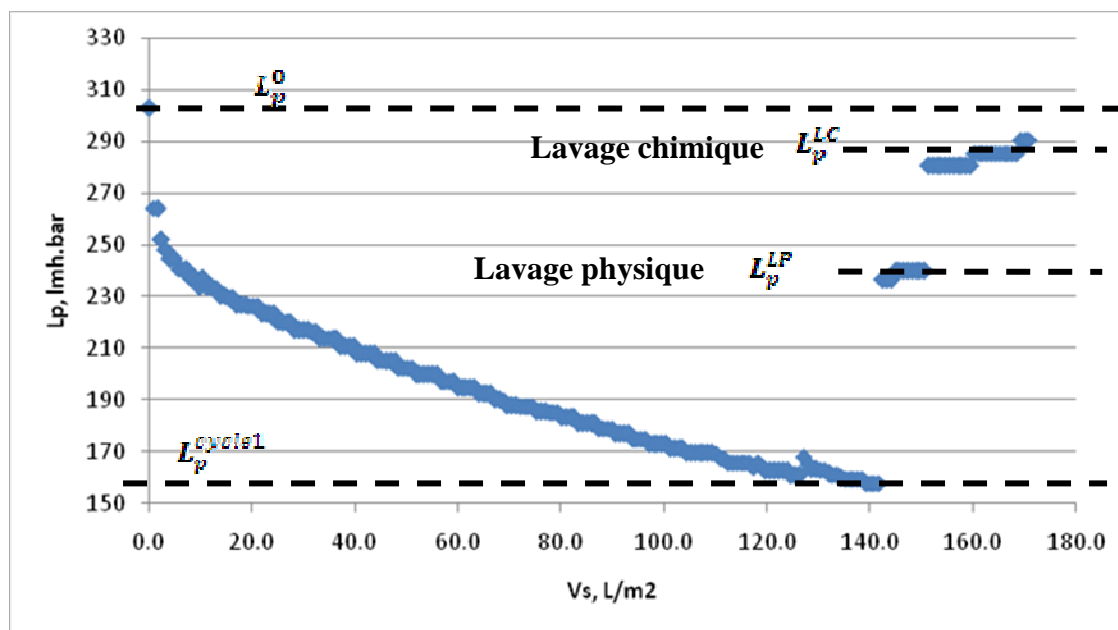


Figure 5: Cycle de filtration d'eau de rivière par une membrane céramique UF (Carbure de silicium,  $D_{\text{pores}} = 0.005 \mu\text{m}$ , 100 lmh)

- **le colmatage chimiquement irréversible** correspond à une perte irréversible de la perméabilité observée après un lavage chimique ( $L_p^{LP} - L_p^{LC}$ ).

Il est à noter que les définitions de colmatage réversible et irréversible ne sont pas des valeurs absolues. En effet, l'appréciation de ces colmatages est intimement liée à la nature des procédures de lavage mises en œuvre. Par exemple, un lavage chimique plus intensif pourrait permettre une meilleure récupération de la perméabilité et, ainsi, diminuer la valeur du colmatage irréversible.

### 2.1.3 Facteurs influençant le colmatage

La matière organique naturelle (MON), omniprésente dans les eaux de surface, est reconnue comme l'un des acteurs les plus importants du colmatage (Zularisam, Ismail, & Salim, 2006). La nature de la MON (allotigène, autochtone ou microbienne) joue un rôle sur son potentiel colmatant (Amy, 2008; Huang et al., 2007; N.-H. Lee, Amy, & Croué, 2006; A. H. Nguyen, Tobiasson, & Howe, 2011), mais aucune généralisation ne peut être obtenue, tant le colmatage est spécifique au couple eau-membrane. De nombreuses études pointent les substances humiques (Sutskover-Gutman, Hasson, & Semiat, 2010), les polysaccharides et les protéines (Amy, 2008)

et la matière colloïdale organique (Howe & Clark, 2002; N.-H. Lee et al., 2006) comme étant les agents les plus importants du colmatage.

Il n'existe pas de corrélation entre le colmatage et les paramètres physico-chimiques de l'eau utilisée (Huang, Young, & Jacangelo, 2009; A. H. Nguyen et al., 2011). Dans le cas des substances humiques, trois paramètres ont été identifiés comme étant importants (Sutskover-Gutman et al., 2010): le pH, la force ionique et la présence d'ions divalents. Un pH faible peut aggraver le colmatage des substances humiques en améliorant leur adsorption par attraction hydrophobique (Yuan & Zydney, 1999). Une force ionique élevée entraîne quant à elle une coagulation de la matière colloïdale et ainsi augmente le phénomène de gâteau se formant le long de la membrane (Jones & O'Melia, 2001). La présence d'ions divalents comme le calcium augmente le colmatage des substances humiques en formant des complexes précipitant avec la MON (Katsoufidou, Yiantsios, & Karabelas, 2005). La propriété de la membrane va influencer sa réactivité avec la MON et donc son colmatage. L'hydrophobicité (Cho, Amy, & Pellegrino, 1999), le diamètre des pores (Mousa, 2007) et la charge (potentiel Zeta) (Amy & Cho, 1999) de la membrane vont influencer l'adsorption et la formation de gâteaux plus ou moins réversibles.

Le mode d'opération de la membrane affecte aussi son colmatage, comme le montre l'existence d'un flux critique en dessous duquel aucun colmatage significatif n'est observé (Bacchin, Aimar, & Field, 2006). Le flux d'opération a été relié à la compressibilité du gâteau se formant lors de la filtration (Chellam & Xu, 2006).

### **2.1.4 Modèle des résistances en série**

Une manière de décrire le colmatage est de considérer que chaque substance colmatante contribue à augmenter la résistance hydraulique qui s'oppose au flux de la membrane. Durant la filtration d'eau naturelle, un gâteau se forme composé des substances retenues par la membrane. Ce gâteau agit comme un filtre dynamique qui permet de retenir des particules de tailles inférieures au seuil de coupure initial de la membrane. Il agit ainsi comme une résistance hydraulique additionnelle à la membrane et nécessite d'être contrôlé par des opérations de lavages physiques. La formation d'un gâteau est un mécanisme universel de colmatage car il ne dépend pas d'attractions favorables existant entre les substances colmatantes et la membrane (Huang, Young, & Jacangelo, 2008). Cependant, d'autres mécanismes sont à l'œuvre durant le colmatage, comme le montre la figure 6. On peut les regrouper sous forme de résistances

réversible ou irréversible suivant qu'elles puissent être diminuées par des opérations de lavages ou non.

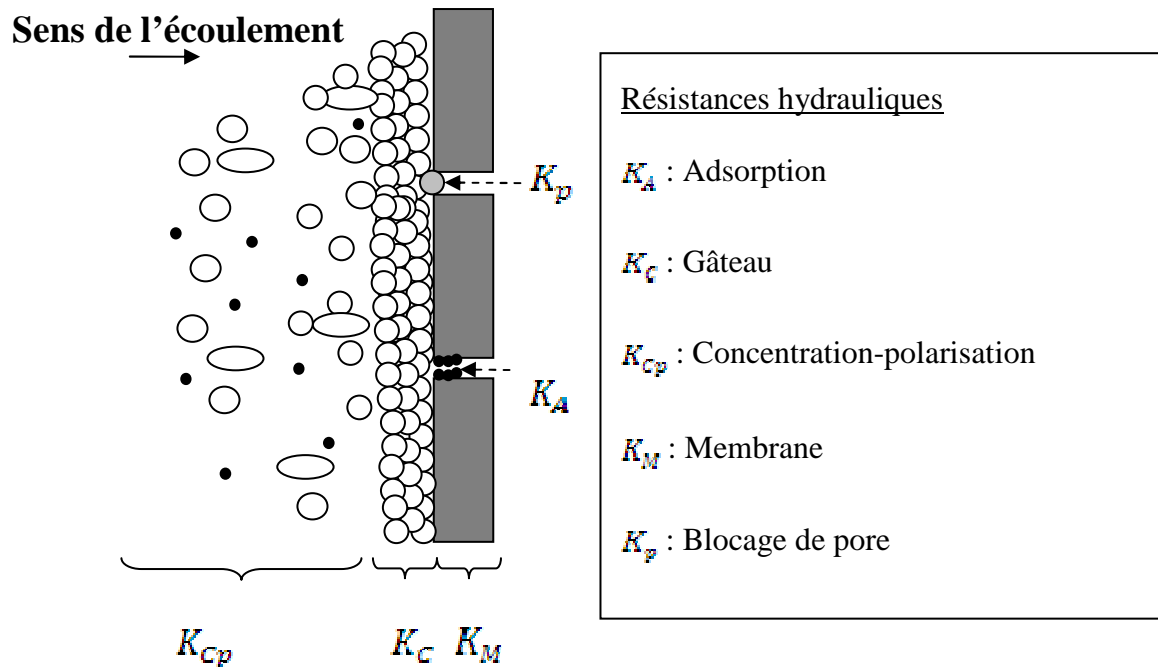


Figure 6: Différentes résistances hydrauliques s'appliquant lors du colmatage d'une membrane

Le modèle de résistance en série est décrit par la loi de Darcy qui peut s'écrire sous la forme suivante :

$$J = \frac{PTM}{\mu(K_M + \sum_i K_i)} \quad \text{Eq.3}$$

Ou  $J$  est le flux de perméat ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $PTM$  la pression transmembranaire (Pa),  $\mu$  la viscosité de l'eau (Pa.s),  $K_M$  la résistance hydraulique initiale de la membrane ( $\text{m}^{-1}$ ) et  $\sum_i K_i$  la somme des résistances hydrauliques qui s'appliquent lors du colmatage.


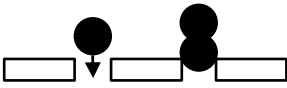
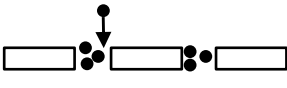
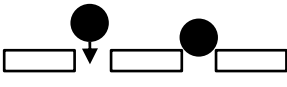
### 2.1.5 Lois du colmatage

En 1982, Hermia (Hermia, 1982) a proposé un modèle basé sur quatre mécanismes idéaux afin de décrire le colmatage d'une membrane. Ces mécanismes sont décrits au tableau 1. Le modèle d'Hermia, valide dans les cas de filtration frontale et à pression constante, est de la forme suivante :

$$\frac{dt^2}{d^2V} = k * \left(\frac{dt}{dV}\right)^n \quad \text{Eq.4}$$

Ou  $t$  est le temps de filtration (s) et  $V$  le volume cumulé d'eau produite ( $m^3$ ).  $k$  et  $n$  sont deux constantes dont la valeur et l'unité varient selon le modèle utilisé.

Tableau 1: Lois du colmatage selon le modèle d'Hermia (1982)

Mécanismes	Concepts	Description
<b>Cake layer formation (filtration sur gâteau)</b>		Les particules s'accumulent le long de la paroi, constituant une résistance supplémentaire
<b>Pore sealing surimposed (blocage intermédiaire)</b>		Seule les particules à la surface de la membrane contribuent au blocage des pores
<b>Pore restriction (blocage standard)</b>		Les particules se déposent à l'intérieur des pores, diminuant leur diamètre effectif
<b>Pore sealing (blocage complet)</b>		Toutes les particules à la surface de la membrane contribuent au colmatage

Le modèle d'Hermia a permis de mettre en place des indices de colmatage comme le silt density index (SDI) et le modified fouling index (MFI) en suivant expérimentalement le temps de filtration et le volume de filtrat produit. La principale critique de ces indices est qu'ils ne permettent pas d'utiliser la membrane d'intérêt (cas du SDI utilisé pour la NF/OI : filtration sur une membrane Millipore  $0,45\mu m$  à 2 bar) ou la configuration d'intérêt (cas du MFI : filtration à pression constante au lieu d'une filtration à flux constant, plus classique dans l'industrie).

**L'Unified Membrane Fouling Index** (UMFI) a été développé en 2008 par Huang et al. (2008) dans le but de standardiser les tests de colmatage de MBP. L'UMFI est une singularisation du modèle d'Hermia pour les MBP opérées à flux ou à pression constante. Cet indice de colmatage est fondé sur le modèle de colmatage par cake-layer, qui est considéré dans la littérature comme étant le principal mécanisme de colmatage des MBP par des eaux naturelles. L'UMFI est calculé selon l'équation suivante :

$$\frac{1}{J'_S} = 1 + UMFI \times V_S \quad \text{Eq.5}$$

Où

$J_S$  : flux spécifique de perméat, équivalent à la perméabilité  $L_P$  (lmhbar)

$J'_S = J_S / J_{S,0}$  : flux spécifique normalisé par le flux spécifique initial  $J_{S,0}$ , sans unité

$V_S$ : Volume spécifique,  $L \cdot m^{-2}$  ou  $m^3 \cdot m^{-2}$

$UMFI$ : indice de colmatage de l'eau,  $m^2 \cdot L^{-1}$  ou  $m^2 \cdot m^{-3}$

L'UMFI possède l'avantage de pouvoir être évalué directement sur la membrane d'intérêt et dans le mode d'opération voulu (pression ou flux constants, filtration tangentielle ou frontale). L'UMFI permet notamment de distinguer le colmatage total du colmatage physiquement et chimiquement irréversible (A. H. Nguyen et al., 2011):

- $UMFI_T$  correspond à l'indice du colmatage de la membrane durant le cycle de filtration, soit le colmatage total ;
- $UMFI_R$  correspond à l'indice du colmatage qui ne peut être enlevé physiquement (par rétrolavage), soit le colmatage physiquement irréversible ;
- $UMFI_C$  correspond à l'indice du colmatage qui reste malgré un lavage chimique, soit le colmatage chimiquement irréversible.

La figure 7 est un exemple de calcul des UMFI pour l'essai réalisé avec une membrane céramique UF (carbure de silicium,  $D_{pores}=0.005 \mu m$ , opérée à 100 lmh).

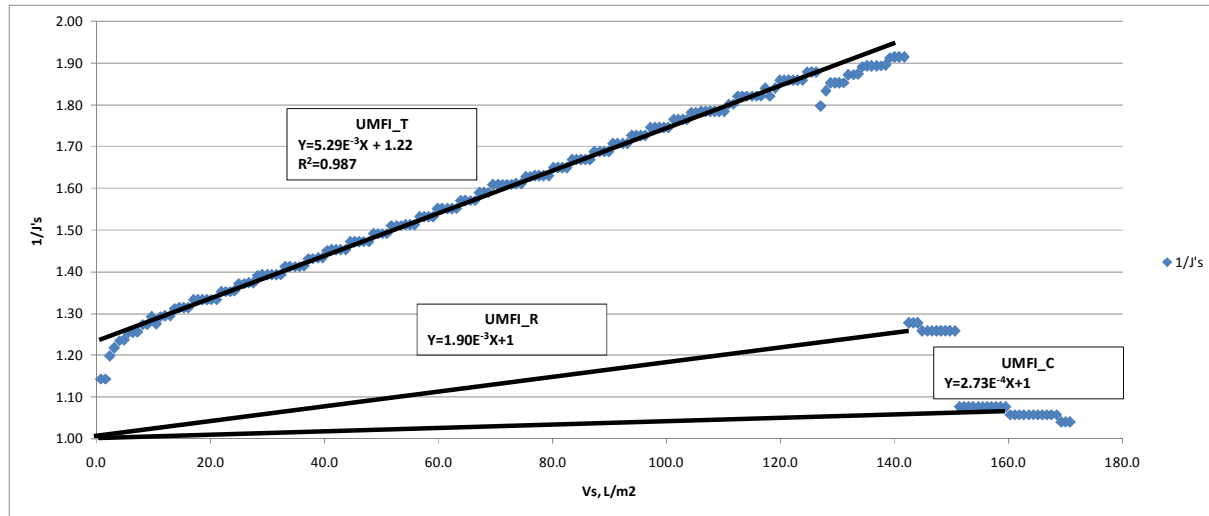


Figure 7: Calcul des UMFI, cas de l'ultrafiltration d'une eau de surface (Carbure de silicium,  $D_{\text{pores}} = 0.005 \mu\text{m}$ , 100 lmh)

Le  $UMFI_T$  est calculé par une régression linéaire non forcée sur le cycle de filtration. Le  $UMFI_R$  et le  $UMFI_C$  sont généralement calculés de la manière suivante :

$$UMFI_{R,C} = \frac{\frac{1}{J_s} - 1}{V_s} \quad \text{Eq.6}$$

Les UMFI peuvent être évalués sur un seul cycle de filtration ou sur plusieurs (Huang et al., 2009). Dans ce dernier cas, deux autres UMFI sont alors définis :  $UMFI_{LI}$  et  $UMFI_{150}$ .  $UMFI_{LI}$  correspond à l' $UMFI_T$  évalué pour le premier cycle de filtration.  $UMFI_{150}$  correspond quant à lui au colmatage physiquement irréversible. C'est une moyenne statistique des  $UMFI_R$  de chaque cycle calculés après environ  $150 \text{ L.m}^{-2}$  de filtration. Ces deux UMFI peuvent être utilisés sur des pilotes à échelle réelle afin de caractériser le colmatage membranaire en continu.

Une des limites du modèle UMFI pointée par Nguyen et al. (2011) est qu'il est basé sur le modèle d'Hermia et suppose que seul le mécanisme de *cake layer* cause le colmatage. Durant l'opération d'une membrane à l'échelle réelle, il est probable que plusieurs mécanismes de colmatage sont à l'œuvre simultanément. En repartant des équations du modèle des résistances en série, les auteurs ont réussi à obtenir une équation mathématiquement identique à l'UMFI, qui possède cependant l'avantage de ne plus se baser sur le modèle d'Hermia. Ainsi, seule la vérification d'une augmentation linéaire de  $1/J_s$  (soit, pour le cas d'une filtration à flux constant,

d'une augmentation linéaire de la pression transmembranaire en fonction du volume d'eau filtrée) en fonction du volume spécifique  $V_s$  permet d'appliquer l'équation pour déterminer les UMFI, sans plus se soucier du type de colmatage. Le tableau 2 récapitule les différences entre les UMFI en fonction des modèles utilisés et de leur utilité.

Tableau 2: Les différents UMFI dans la littérature

Modèles de référence	Modèle d'Hermia		Modèle résistance en série
Référence	Huang et al. (2007)	Huang et al. (2009)	Nguyen et al. (2011)
Type de cycle	Unique	Multiple	Multiple
Colmatage			
total	UMFI <sub>T</sub>	UMFI <sub>i</sub>	TFI
physiquement irréversible	UMFI <sub>R</sub>	UMFI <sub>150</sub>	HIFI
chimiquement irréversible	UMFI <sub>C</sub>	N/A	CIFI

La connaissance des UMFI pour un type d'eau permettrait d'optimiser les cycles de filtration et de lavage chimique en fonction du pouvoir colmatant de l'eau. En effet, si l'on reprend l'équation 5 pour le cas d'une filtration à flux constant, on peut exprimer la variation de la pression transmembranaire en fonction de la pression transmembranaire initiale,  $V_s$  et l'UMFI:

$$\frac{1}{J'_s} = \frac{J_{s0}}{J_s} = \frac{\Delta P}{\Delta P_0} = 1 + UMFI \times V_s \Leftrightarrow \Delta P = \Delta P_0 \times (1 + UMFI)V_s \quad \text{Eq 7}$$

L'équation 7 peut être utilisée pour optimiser les différents cycles de lavage en fixant une pression transmembranaire maximum à atteindre. Cela est particulièrement intéressant si UMFI<sub>R</sub> et UMFI<sub>C</sub> sont connus, permettant ainsi d'optimiser les rétro-lavages et les lavages chimiques.

## 2.2 Impact des prétraitements sur le colmatage membranaire

Les prétraitements visent à diminuer le pouvoir colmatant d'une eau en altérant ses caractéristiques physico-chimiques. Nous aborderons dans cette partie deux prétraitements qui ont prouvé leur efficacité pour diminuer le colmatage membranaire : l'ozonation et la filtration sur CAB.



### 2.2.1 Ozonation

L'ozone est un oxydant puissant qui, en solution aqueuse, réagit avec les liaisons insaturées et les sites de fortes densités électroniques tels les liens doubles et triples. La majorité du temps, l'ozone se décompose aussi en partie en radicaux libres qui permettent une oxydation moins sélective (Hoigne & Bader, 1979) et plus puissante. L'ozone a tendance à briser les macromolécules et les substances aromatiques pour former des substances de masse moléculaire plus faible (Lin & Hsien, 2011). L'ozone semble donc bien adapté comme prétraitement pour la filtration membranaire, puisque les substances colmatantes identifiées précédemment sont des biopolymères et des substances humiques possédant des cycles aromatiques et de longues chaînes carbonées. Des doses d'ozone comprises entre 2 et 3 mg O<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> ont permis d'améliorer de quatre à cinq fois la perméabilité de membranes MF en polyfluorure de vinylidène (PVDF) (Hashino et al., 2000; Mori, Oota, Hashino, Takamura, & Fujii, 1998). Le maintien d'un résiduel le long des fibres de la membrane semble être cependant essentiel afin de maintenir une perméabilité stable et élevée (Schlichter, Mavrov, & Chmiel, 2004). Le maintien d'un résiduel d'ozone à la surface de la membrane possède cependant l'inconvénient de ne pouvoir être appliqué que sur des membranes résistantes à l'ozone, ce qui n'est pas le cas de la majorité des membranes en polymère (Farahbakhsh, Svrcek, Guest, & Smith, 2004). Cela explique notamment pourquoi les études sur l'effet de la pré-ozonation sur le colmatage des membranes se sont concentrées principalement sur des membranes en céramique ou en PVDF.

Deux inconvénients à l'ozonation doivent cependant être soulevés : l'ozonation d'une eau contenant des ions bromures entraîne la production de bromates, composés sujets à une réglementation (Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs du Québec (MDDEP), 2005). De plus, la diminution de la masse moléculaire de la MON et l'augmentation de groupes oxygénés conduits à la formation de composés facilement biodégradables. Ces composés, généralement trop petits pour être enlevés par de la MF ou de la UF, sont notamment des précurseurs de sous-produits de désinfection (SPD) qui sont eux aussi sujets à une réglementation par le Ministère du Développement Durable. L'ozonation peut donc nécessiter la mise en place d'autres traitements pour rencontrer les exigences en matière de qualité d'eau produite.

### 2.2.2 Filtration sur charbon actif biologique

La filtration sur CAB consiste en un filtre dont les capacités d'adsorption sont épuisées. L'enlèvement de la matière organique et autres polluants s'effectue par la biomasse qui s'est développée sur le matériau filtrant. La biofiltration peut être utilisée seule ou en combinaison avec des prétraitements comme la coagulation ou l'ozonation. La combinaison de l'ozonation et de la biofiltration permet d'améliorer la biodégradabilité de la MON, ce qui améliore globalement son enlèvement par rapport à la biofiltration seule (van der Kooij, Hijnen, & Kruithof, 1989). La combinaison ozonation/biofiltration/filtration membranaire (UF-PVDF,  $D_{\text{pores}}: 0.04\mu\text{m}$ ) a déjà été testée sur une eau synthétique (Osterhus, Azrague, Leiknes, & Odegaard, 2007) et a permis de réduire en moyenne 63% de son absorbance  $UV_{254\text{nm}}$ , 79% de sa couleur apparente et 28% de son COD. Plus récemment, les travaux de Hallé et al. (2009) ont mis en évidence l'efficacité des biofiltres seuls pour réduire le colmatage de membranes d'ultrafiltration, ainsi que l'importance du temps de contact en fût vide comme paramètre de conception.

## 2.3 Synthèse des informations publiées sur les UMFI

Le colmatage des MBP est largement étudié dans la littérature, cependant il n'existe pas encore de cohésion au sein de la communauté scientifique sur sa quantification. Bien que l'UMFI se présente comme un indice pratique et facile à mettre en place pour évaluer quantitativement le colmatage de MBR, il est très récent et peu d'articles scientifiques l'ont utilisé. Cette revue a donc pour objectif de synthétiser les informations disponibles sur les UMFI.

L'UMFI a été pour la première fois introduit par Huang et al. (2008) avec le colmatage d'une membrane MF-PVDF par l'eau pré-filtrée de la rivière White River (Indianapolis, IN). Les valeurs des UMFI sont de  $41 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$  pour le colmatage total  $UMFI_T$ ,  $6,3 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$  pour le colmatage physiquement irréversible  $UMFI_R$  et  $0 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$  pour le colmatage chimiquement irréversible  $UMFI_C$ . Ces valeurs, obtenues pour des filtrations d'environ  $200 \text{ L m}^{-2}$ , ont été comparées avec des valeurs obtenues en usine pilote sur des volumes plus importants et ont démontré une bonne corrélation. Bien que le temps de filtration soit indiqué comme un facteur important dans la mesure des UMFI, la seule recommandation faite par les auteurs est de filtrer jusqu'à l'observation d'un colmatage significatif ( $I/J'_s \geq 2$ ).

Sa deuxième publication (Huang et al., 2009) a permis d'apporter 48 valeurs d'UMFI en comparant 4 membranes (UF-PVDF, MF-PVDF, UF-PES, UF-PES/PVP) avec 4 types d'eau (trois eaux de surface et un effluent secondaire de station d'épuration des eaux usées) à trois flux différents. Les valeurs des  $UMFI_T$ ,  $UMFI_R$  et  $UMFI_C$  ont varié respectivement de 30 à  $300 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$ , 9 à  $100 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$  et 0 à  $20 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$ . Ces variations étaient dues aux diverses combinaisons entre la provenance de l'eau, le type de membrane et le flux d'opération et ne permettaient pas de conclure sur la répétabilité de la méthode. Aucune corrélation n'a été observée entre le colmatage et les paramètres physico-chimiques étudiés (la turbidité et le carbone organique dissous), le colmatage étant plutôt spécifique au couple eau/membrane. Un fait important est la recommandation d'étudier le colmatage irréversible en laboratoire afin de prédire le comportement à échelle réelle, malgré le fait que le colmatage irréversible ne représente qu'une petite fraction du colmatage total.

En 2011, Nguyen et al.(2011) a développé à partir du modèle des résistances en séries des indices mathématiquement identiques aux UMFI. Ces indices ont été utilisés afin de caractériser le colmatage de deux membranes UF-PVDF sur deux eaux provenant d'usine de traitement d'eau potable et trois eaux naturelles. Les tests de colmatage ont été réalisés à l'échelle *bench scale* et *full scale*, ce qui a permis à la fois de comparer la variabilité des mesures de colmatage et la corrélation entre les mesures *bench scale* et *full scale*. L'étude du colmatage des trois types d'eaux naturelles a confirmé l'hypothèse de Huang et al. (2008) comme quoi le colmatage est spécifique à la combinaison eau/membrane. Malgré l'automatisation des cycles de filtration et de rétro-lavages, des variations significatives du TFI (Total Fouling Index) ont été observées et attribuées à la variabilité de l'efficacité des rétro-lavages. Le colmatage observé sur le montage *bench scale* était plus important que celui observé sur le montage *full scale* car les procédures de rétrolavages n'étaient pas identiques. Deux recommandations ont été faites afin d'avoir une bonne indication du colmatage à long terme : une étude sur plusieurs jours du colmatage plutôt que sur quelques heures et l'utilisation de ratios ( $HIFI/TFI$ ,  $CIFI/HIFI$  et  $CIFI/TFI$ ) afin de comparer les études *bench scale* et *full scale*.

Les UMFI ont été utilisés pour caractériser l'impact de prétraitements sur le colmatage. Des concentrations croissantes de permanganate de potassium ( $KMnO_4$ ), de permanganate de potassium composite (PPC) et de peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) ont été étudiées sur le colmatage d'une membrane UF-PVC (polyvinylchloride) avec l'eau de la rivière Xiangcheng (Suzhou,

China) (Li et al., 2010). Une dose croissante d'oxydant a montré une réduction du colmatage total  $UMFI_T$ , cependant la combinaison entre l'oxydant et la membrane a eu une influence sur les colmatages réversibles et irréversibles. Le  $KMnO_4$  a causé un colmatage irréversible plus important que les deux autres oxydants. Ce phénomène a été attribué à la complexation de la MON avec  $MnO_2$  et sa précipitation sur la membrane ou dans ses pores. Ces résultats doivent cependant être nuancés par le manque d'information sur les cycles de filtration ainsi que le manque de lisibilité des figures qui ne permettent pas d'avoir une idée de l'ordre de grandeur des colmatages irréversibles  $UMFI_R$  et  $UMFI_C$ . Aucune information sur le volume spécifique n'a été indiquée, ce qui laisse à penser que les essais ont été réalisés sur des cycles de courte durée et sans répétition. Les conclusions tirées sur le colmatage irréversible nécessiteraient donc des essais à échelle réelle afin de valider les observations faites en laboratoire.

Les UMFI ont aussi été utilisés pour évaluer l'impact du prétraitement pour des eaux usées. La coagulation a montré un potentiel de réduction du colmatage total  $UMFI_T$  de membranes UF et MF en PVDF (S. T. Nguyen, Roddick, & Harris, 2010). L'amélioration de la perméabilité après coagulation a été attribuée à l'enlèvement de bio polymères (polysaccharides, protéines) et des substances humiques (acides humiques et fulviques). Cependant, les conclusions sur les fractions de la MON qui ont un impact sur le colmatage irréversible nécessiteraient des tests sur une plus grande échelle, tant la procédure pour le déterminer (rétrolavage) ainsi que les volumes spécifiques semblent sous évalués. La combinaison de l'ozone et du charbon actif biologique (CAB) a permis de réduire le colmatage d'une membrane UF-PVDF de 51% (S. T. Nguyen & Roddick, 2010). L'ozonation à  $10 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$  a contribué à 32% de la réduction de l' $UMFI_T$  et l'étape supplémentaire de filtration sur CAB aux 29% restants. L'ozonation a permis d'oxyder les substances de masses moléculaires élevées et les substances humiques (acides humiques et acides fulviques). Les substances résultantes, de masses moléculaires plus faibles (building blocks, matière organique biodégradable), ont pu être par la suite efficacement adsorbées ou dégradées par la biomasse présente dans le CAB. Les tests ayant été effectués sur des cycles uniques de  $200 \text{ L m}^{-2}$  de volume spécifique, seul  $UMFI_T$  aurait dû être étudié mais les auteurs ont aussi tiré des conclusions sur le colmatage physiquement irréversible qui nécessiteraient cependant des tests à plus grande échelle et sur une durée plus grande.

Ainsi, bien que la question du volume spécifique ait été soulevée, il n'existe que très peu de recherches utilisant des montages à l'échelle réelle permettant de quantifier correctement le

colmatage irréversible. La question de la validité des mesures effectuées en laboratoire reste donc entière.

La figure 8 présente les moyennes du colmatage total (fig.8a), du colmatage physiquement irréversible (fig.8b) et du colmatage chimiquement irréversible (fig.8c) en fonction du type d'eau. Le colmatage total est compris entre  $5 \times 10^{-4}$  et  $800 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$ , avec une moyenne de  $86 \times 10^{-4}$  et  $300 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$  pour les eaux de surface et pour les eaux usées respectivement. La différence entre les  $\text{UMFI}_T$  obtenus avec des eaux brutes est statistiquement différente ( $p < 0,05$ ) des  $\text{UMFI}_T$  obtenus avec des eaux usées. Cela traduit l'importance de l'origine de l'eau en fonction de sa provenance. Aucune différence significative n'a été observée après prétraitement, que cela soit en eau brute ( $\text{UMFI}_T : p = 0,52$  et  $\text{UMFI}_R : p = 0,67$ ) ou pour les eaux usées ( $\text{UMFI}_T : p = 0,73$ ). Cependant ces résultats doivent être nuancés. En effet, seule une mesure d' $\text{UMFI}_T$  et d' $\text{UMFI}_R$  était disponible dans le cas des eaux de surface traitées (A. H. Nguyen et al., 2011). Nous ne pouvons donc pas conclure sur l'impact des prétraitements en nous basant seulement sur les données de UMFI dans la littérature.

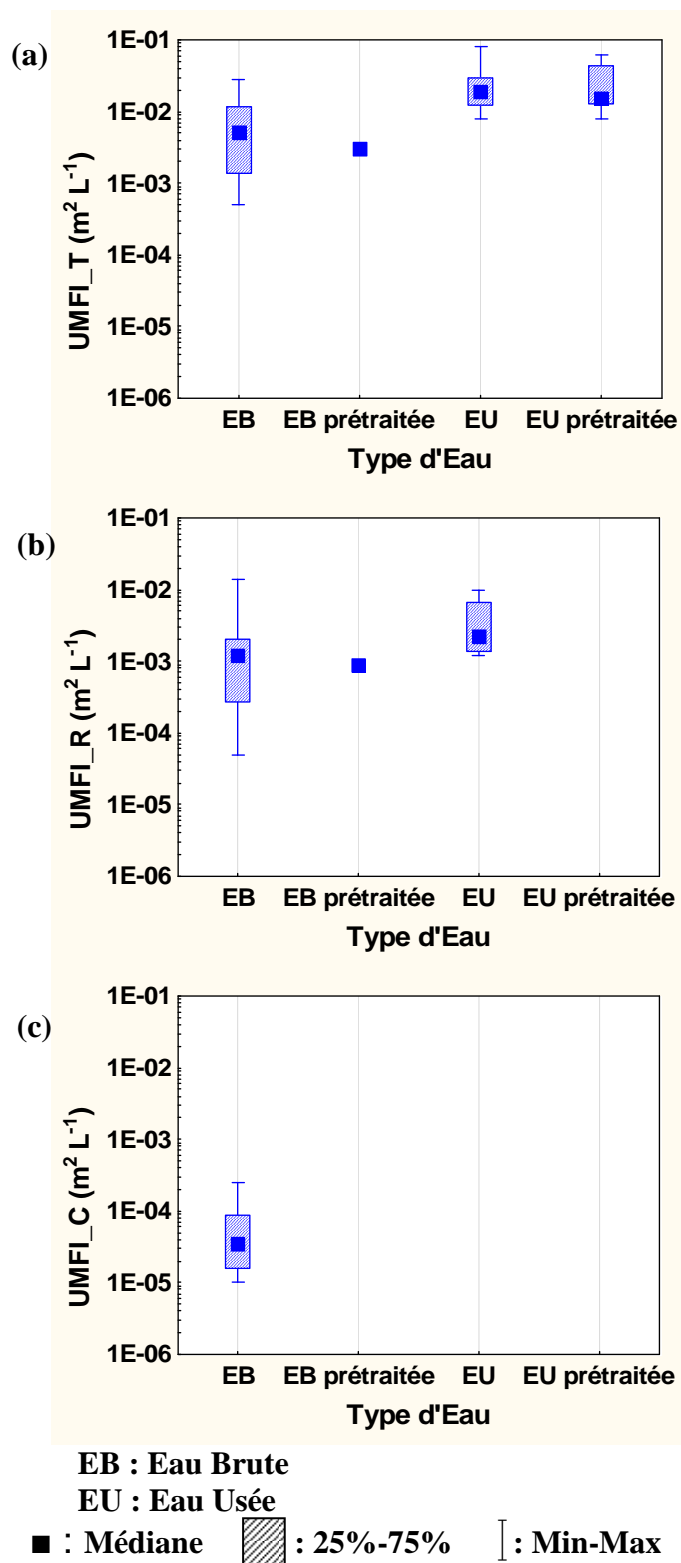


Figure 8: Distribution des probabilités cumulatives des UMFI.

La figure 8 traduit l'importance de l'origine de l'eau (sa charge en matière organique) ainsi que celui du flux utilisé lors des essais de colmatage. En effet, les valeurs élevées de colmatage observées pour les eaux usées doivent être nuancées par l'impact des flux de filtration élevés pouvant aller jusqu'à 1400 lmh. À propos des colmatages irréversibles (Fig.8b), peu de données (4) ont été recensées dans le cas des eaux usées. Dans le cas des eaux naturelles, la moyenne des  $UMFI_R$  est de  $25 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$  et des  $UMFI_C$  est de  $0,7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$ , avec cependant des écart-types élevés dus aux différentes origines des eaux et des membranes.

Cette revue de littérature sur les UMFI indique qu'il existe peu de données des UMFI pour des eaux de surface traitées. Or, ces distributions pourraient être utilisées dans les conceptions préliminaires des usines utilisant la filtration membranaire afin d'optimiser leurs lavages chimiques. Les objectifs visés par ce mémoire sont donc justifiés par cette revue de littérature. Le prochain chapitre présentera au lecteur les différentes étapes de la méthodologie du projet.

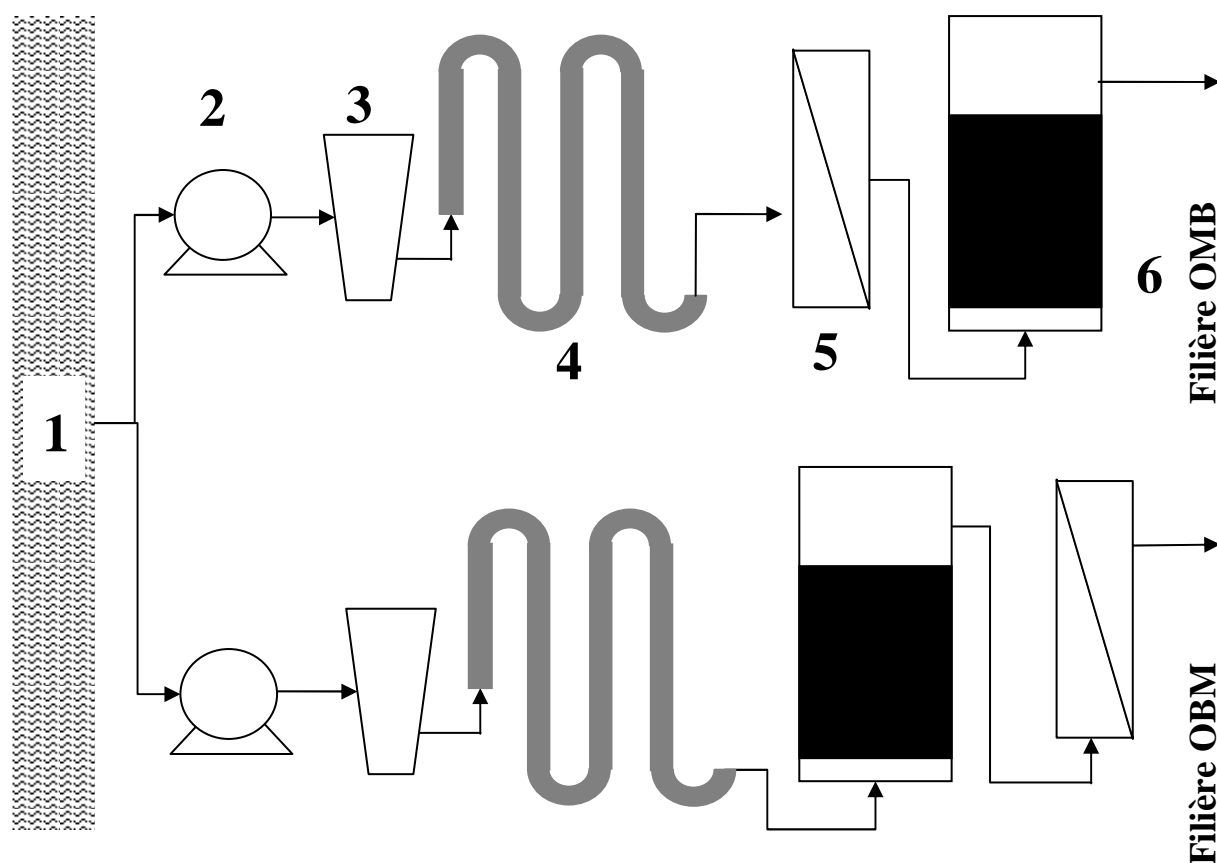
## CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE DE RECHERCHE

Cette section présente les étapes et la méthodologie du projet. Dans un premier temps, les essais visant à évaluer l'intégrité des membranes PES sont décrits. Dans un deuxième temps, la méthodologie visant à caractériser l'impact des prétraitements sur le colmatage à l'aide des essais d'UMFI est décrite en détail. Enfin, la dernière section présente les techniques analytiques de caractérisation des eaux qui ont été utilisées tout au long de ce projet.

### 3.1 Impact de l'ozone sur l'intégrité des membranes en PES

La filière Ozonation, filtration CAB et filtration membranaire, ou filière OFM, est à l'essai chez John Meunier Inc. dans une usine pilote située sur la rivière de l'Assomption (Repentigny, QC). Deux filières sont opérées en parallèle (figure 9), la première étant la filière OFM et la deuxième la filière ozonation, filtration membranaire puis filtration CAB (filiale OMF). Dans les deux cas, des membranes UF fibres creuses en PES et PVP sont utilisées. Le mixte PES/PVP permet d'améliorer les qualités hydrophiles de la membrane ainsi que sa résistance aux oxydants tels que le chlore et l'ozone (Schrotter & Bozkaya-Schrotter, 2010). Une perte d'intégrité membranaire est apparue 30 jours après le début de l'opération du pilote. Le module membranaire subissait ponctuellement des rétrolavages avec une eau contenant un résiduel d'ozone (inférieur à 3 mg O<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>) afin d'améliorer son efficacité. Cependant aucun résiduel d'ozone n'était mesuré dans les eaux de lavage ce qui porte à croire que l'ozone était consommé au sein du module membranaire. Afin de documenter la résistance des membranes sous des conditions contrôlées, un essai a été réalisé en laboratoire pour déterminer la résistance de la membrane à l'ozone.





1) rivière L'Assomption; 2) pompe asservie; 3) micro-tamis; 4) colonnes de contact de l'eau avec l'ozone; 5) membrane d'UF en PES/PVP; 6) filtre à charbon actif biologique.

Figure 9 : Schéma des trains OMB et OFM

### 3.1.1 Vérification de l'absence de résiduel en sortie de rétrolavages

Un montage expérimental a été conçu afin d'alimenter gravitairement un module membranaire (fibres creuses d'UF en PES/PVP) en eau ozonée. Le montage est présenté à la figure 10. Le fait de ne pas utiliser de pompe a permis d'éviter tout risque de dégazage de l'ozone. L'eau ozonée était obtenue par dosage d'une solution concentrée d'ozone (environ  $50 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$ ) produite dans de l'eau ultra pure Milli-Q. Les doses injectées étaient de 5, 10 et  $12 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$ . Un bécier de deux litres avec un couvercle coulissant en téflon et contenant la solution ozonée alimentait le module situé quatre mètres plus bas. La tête d'eau suffisait à fournir la pression nécessaire pour filtrer l'eau ozonée. Le module était opéré en rétro-lavage (alimentation par l'extérieur des membranes, filtration dead-end).

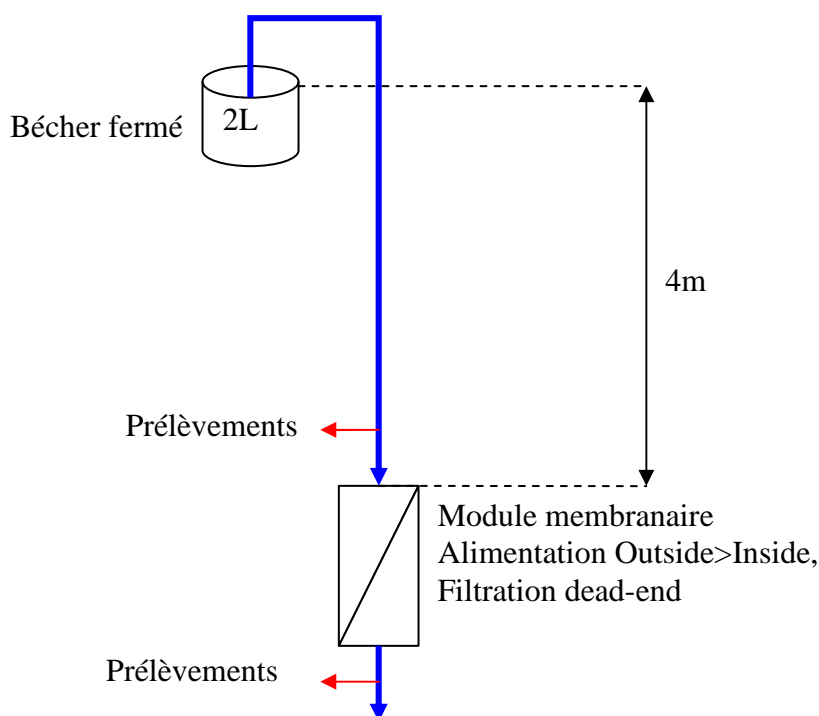


Figure 10: Mesure du résiduel d'ozone en amont et en aval du module membranaire

### 3.1.2 Mesure de la consommation d'ozone exercée par des fibres creuses en PES/PVP

Le module précédemment utilisé a été ouvert et les fibres creuses ont été récupérées afin de les ozoner séparément. La figure 11 présente le montage utilisé. Les membranes ont été plongées dans un bécher avec couvercle en téflon contenant une solution d'eau ozonée à  $5 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$ . Une dispensette permettait de prélever des échantillons d'eau de 4 ml pour mesurer le résiduel d'ozone sans ouvrir le bécher et ainsi limiter le dégazage de l'ozone. La décroissance de l'ozone en fonction du temps a été mesurée pour des solutions contenant 5, 15, 30 et 59 membranes. Les membranes ont été pesées afin de déterminer la consommation d'ozone en fonction du poids membranaires et observées au microscope à balayage électronique pour évaluer tout changement apparent dans leur structure. Deux décroissances témoins ont été faites, l'une en eau ultra pure Milli-Q (pH 5-5,5) et l'autre avec les extrémités du module (*casing* et colle époxy).

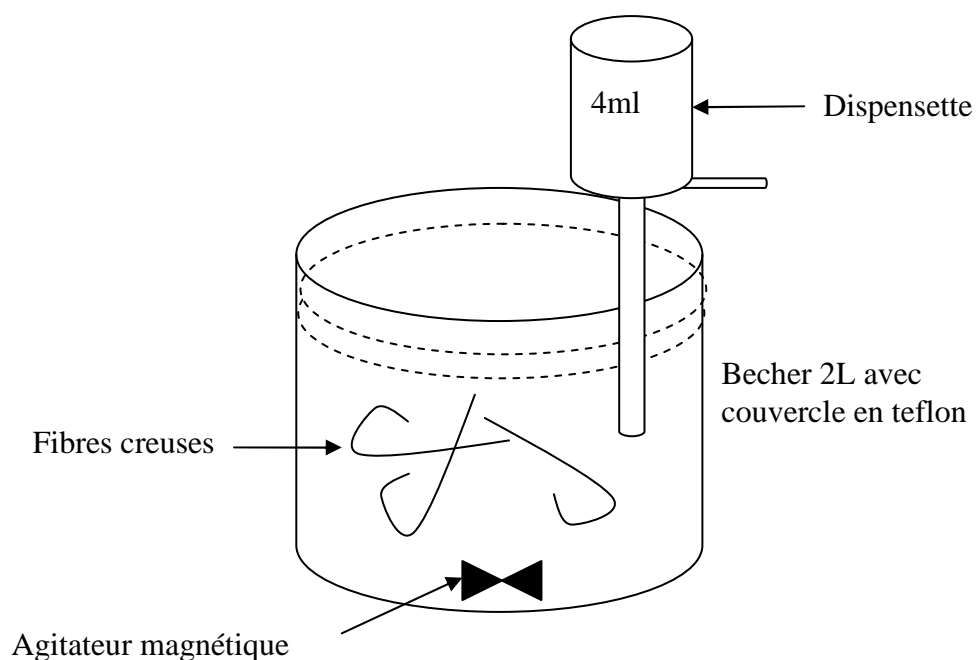


Figure 11: Mesure de la consommation d'ozone exercée par les membranes en PES

### 3.1.3 Ozonation en continu

Un module neuf a été utilisé afin de suivre l'évolution de sa perméabilité et de son intégrité en fonction du Ct (résiduel d'ozone à l'entrée X temps de filtration) appliqué. Les résiduels d'ozone mesurés en amont de la membrane ont varié de 1 à 7 mg O<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>.

Le test de perméabilité, inspiré du *Clean Water Flux Test* (Bacchin et al., 2006), a été effectué en utilisant le montage présenté à la figure 10: la membrane était alimentée par de l'eau ultra-pure Milli-Q en filtration Inside->Outside depuis un bécher de 2 litres. La PTM était mesurée en soustrayant le niveau d'eau du bécher par le niveau d'eau après filtration, lequel était indiqué par un piézomètre situé juste après la membrane. La procédure consistait à fixer le débit de filtrat à différents paliers en ajustant une vanne à pointeau puis de mesurer la perte de charge associée. La pente du flux de perméat en fonction de la PTM est égale à la perméabilité de la membrane. La perméabilité a été corrigée pour une température de 20°C.

Le test d'intégrité (figure 12) a été effectué en se basant sur la procédure du *Pressure Decay Test* (United States Environmental Protection Agency (USEPA), 2003). Un réservoir pressurisé possédant un manomètre électronique a été utilisé afin de suivre la pression du montage en fonction du temps. Une fois la pression stabilisée à 20 PSI, la vanne reliant le réservoir au

module a été ouverte et la perte de pression en fonction du temps a été suivie sur une durée de 15 minutes. La membrane préalablement humidifiée était branchée en filtration dead-end, Inside->Outside. Une faible diminution de la pression due au phénomène de diffusion est normalement observée pour une membrane intègre. Le *Pressure Decay Test* permet notamment de déterminer le diamètre de la fissure  $d_{\text{fect}}$  en se basant sur l'équation du point de bulle :

$$d_{\text{fect}} = \frac{0.58 \times \kappa \times \sigma \times \cos \theta}{P_{\text{test}}} \quad \text{Eq 8}$$

Où :

$d_{\text{fect}}$	diamètre équivalent de la fissure ( $\mu\text{m}$ )
$\kappa = 1,0$	facteur de correction pour la forme des pores (sans dimension),
$\sigma = 72,8 @ 20\text{C}$	tension superficielle entre l'eau et l'air (dynes/cm)
$\theta = 0$	(membrane hydrophile), angle de contact entre l'eau et la membrane
$P_{\text{test}}$	pression du test (psi)
0.58	facteur de conversion des unités

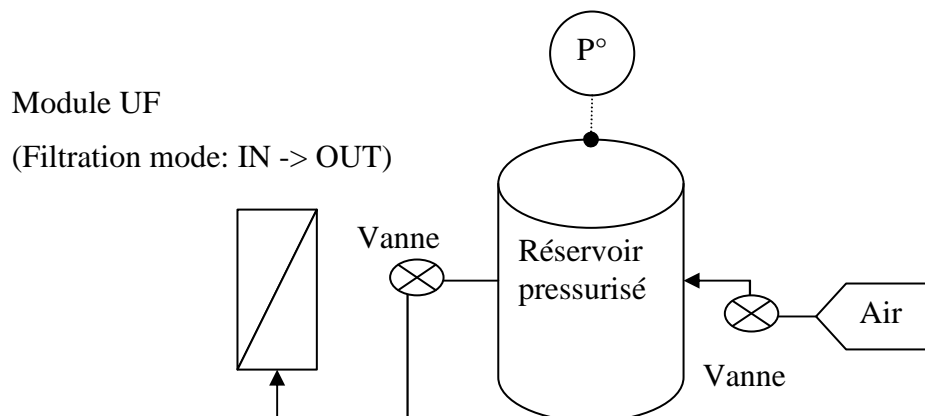


Figure 12: Montage pour le test d'intégrité

La perméabilité et l'intégrité du module ont été mesurées après 0, 4, 50 et 100 mg  $\text{O}_3 \cdot \text{h} \cdot \text{L}^{-1}$  (ou ppmh) d'exposition à l'ozone exprimée en Ct.

## 3.2 Impacts des prétraitements sur le colmatage

L'ozonation et la filtration sur CAB sont les deux prétraitements qui ont été choisis pour l'étude de la réduction du colmatage membranaire. Les UMFI ont été choisis comme indice de colmatage afin de pouvoir comparer l'impact des différents prétraitements.

### 3.2.1 Mesure en laboratoire

La filière OFM de l'usine pilote a été reproduite en laboratoire afin de permettre une comparaison entre les essais en laboratoire et en usine pilote. L'eau brute utilisée pour les essais de colmatage provenait de la prise d'eau brute de l'usine de Repentigny, utilisant la même source d'eau (rivière l'Assomption, Repentigny, QC) mais située 10 km en amont de l'usine pilote. L'impact de l'ozone sur le colmatage des trois membranes basse pression a été observé pour des concentrations variant de 0 à 8 mg O<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>. L'impact de la filtration biologique a été observé à deux reprises sur une eau préozonée à 5 mg O<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>. Le montage expérimental (préozonation, filtration CAB, mesure des UMFI) ainsi que les méthodes utilisées sont détaillés dans l'article scientifique (Chapitre 4.2), au cœur de ce mémoire.

### 3.2.2 Comparaison des mesures en laboratoire avec l'usine pilote

La comparaison des performances de la membrane en laboratoire et en usine est cruciale afin de pouvoir correctement prédire le comportement de cette dernière lors d'une utilisation à grande échelle. L'impact de la filière OFM observé au laboratoire a donc été comparé à celui observé en usine pilote. Quatre journées ont été choisies comme point de comparaison. Le 13 juin et le 18 juillet 2011, le montage laboratoire a été amené à l'usine pilote afin d'utiliser directement l'eau prétraitée du train OFM. Ces essais étaient considérés comme des essais témoins, car ils permettaient de comparer le colmatage du montage expérimental et en usine sur la même eau. Les deux autres journées, le 4 et le 24 juillet 2011, correspondent à des essais réalisés avec l'eau prétraitée en laboratoire. Les données de débits, de température et de PTM de l'usine pilote ont été utilisées afin de calculer les UMFI<sub>T</sub> du train OFM. Comme la membrane de l'usine pilote était opérée en cycle de filtration de 15 min, une journée pouvait fournir jusqu'à 80 différentes valeurs d'UMFI<sub>T</sub>. Il a donc été choisi d'utiliser les moyennes journalières pour faciliter la comparaison.

### 3.2.3 Évaluation du colmatage irréversible en usine pilote

Les données de l'usine pilote ont permis de comparer le colmatage des trains OFM et OMF sur une période de 5 jours (du 12 au 16 juin 2011). Le tableau 3 présente les différences entre les deux modules membranaires. La surface plus grande du module OMF s'explique par le fait que la membrane devait produire deux fois plus de perméat que la membrane de la filière OFM afin d'alimenter à la fois le filtre CAB et la cuve pour l'eau de lavage.

Le colmatage de la filière OFM a pu aussi être étudié sur une période de 1 mois (juillet 2011). Les  $UMFI_T$  obtenus ont été comparés aux différents paramètres enregistrés (température, turbidité, pH, débit). Le colmatage physiquement irréversible  $UMFI_R$  pour les deux filières a été déterminé en utilisant des valeurs moyennes de  $1/J'_s$  plutôt que sur l'ensemble des données, tel que recommandé par Nguyen et al. (2011) dans le cas de données très variables.

Tableau 3: Différences des modules membranaires entre les deux filières

Paramètres	Unités	Filières		
		OMF	OFM	
Module		S-30 FSFC PSU	S-30 FSFC PSU	
Longueur du module	m	1	1	
Membrane		UFC M5	UFC M5	
Seuil de coupure (MWCO)	kDa	200	200	
Diamètre intérieur des fibres creuses	mm	0,8	1,5	
Surface membranaire	m <sup>2</sup>	6,2	3,6	
Débit	l h <sup>-1</sup>	310	180	
Flux	lmh	50	50	
Durée d'un cycle de filtration	min	30	15	

## 3.3 Méthodes analytiques

### 3.3.1 Caractérisation générale

La turbidité, le pH et l'absorbance UV (AUV) ont été mesurés avec un turbidimètre Hach 2100N, un pH-mètre Fisher Scientific AB15 et un spectrophotomètre Cary 100 Scan à 254 nm. La méthode iodométrique 2350 E du Standard Methods (American Public Health Association (APHA) & American Water Works Association (AWWA), 2005) a été utilisée pour mesurer la production d'ozone et le taux de transfert. La méthode colorimétrique à l'indigo 4500 O3 B du

Standard Methods(American Public Health Association (APHA) & American Water Works Association (AWWA), 2005) a été utilisée pour déterminer le résiduel d’ozone.

### **3.3.2 Répartition du poids moléculaire apparent**

La répartition du poids moléculaire apparent a été obtenue par analyse HPSEC (High Performance Size Exclusion Chromatography) avec un système HPLC Waters2695 Separation Module équipé d’une photodiode Waters 2998 Photodiode Array Detector dont la longueur d’onde a été fixée à 260 nm. Le solvant utilisé est une solution tampon phosphate de 0,02 M (Laboratorygrade, Fisher Scientific) à pH 6,8 ajusté avec une solution d’hypochlorite de sodium (Certified A.C.S., Fisher Scientific) à une force ionique de 0,1 M. Le HPSEC permet d’obtenir une réponse en fonction du temps de rétention dans la colonne. Pour convertir le temps de réponse en poids moléculaire apparent, une courbe de calibration est réalisée avec des solutions standards de polystyrène sulfonate (American Polymer Standards Corporation) de 1100, 4000, 5000 et 7000 Da. Le coefficient de corrélation de la courbe de calibration est de 0.9975 et les standards ont été vérifiés avant le début de chaque séparation liquide.

### **3.3.3 Dynamic Particle Analyser4100 Flow Microscope (Brightwell)**

Le compte du nombre de particules et leur répartition suivant leur diamètre moyen ont été effectués avec un analyseur de particule dynamique DPA 4100 (Brightwell Technologies Inc.). L’analyseur prend trois photos par seconde et enregistre sur ordinateur le nombre de particules et leur diamètre moyen. Le DPA ne peut mesurer que des particules dont le diamètre moyen est supérieur à 2 $\mu$ m.

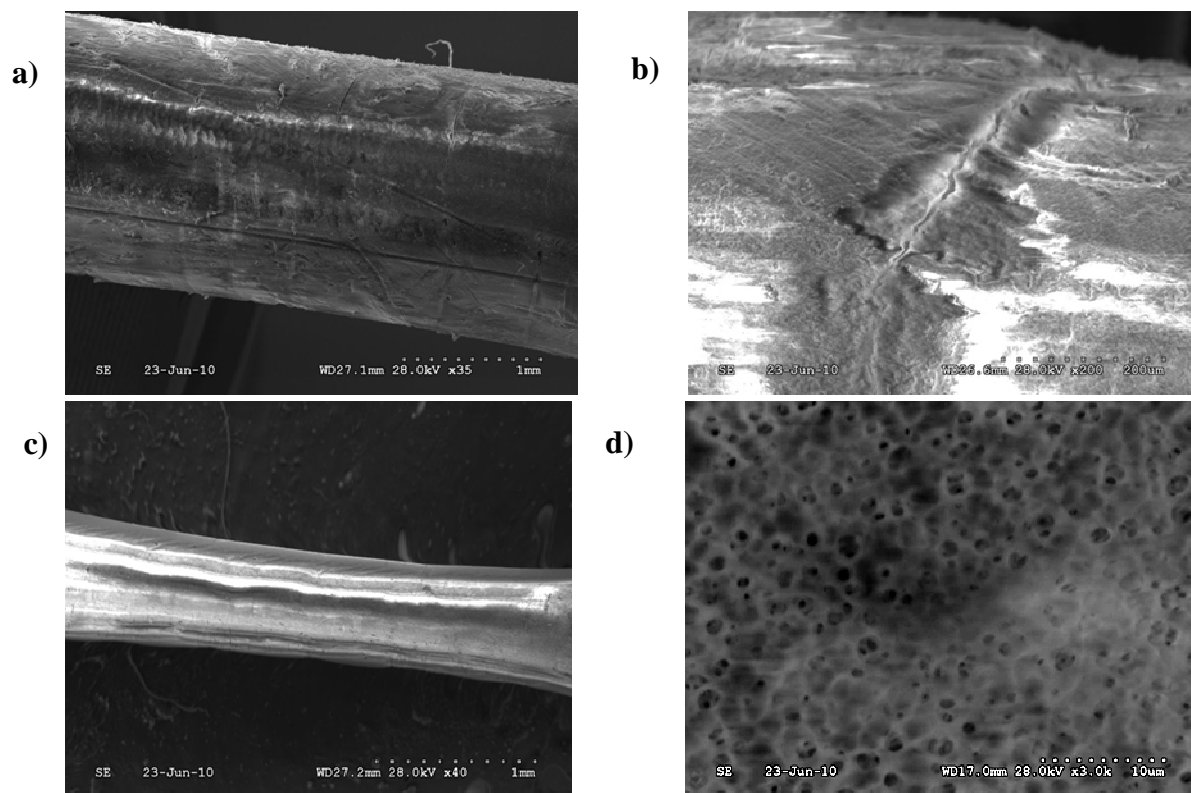
## CHAPITRE 4 RÉSULTATS

Les résultats sont présentés en trois sous parties distinctes. La première sous-partie présentera les résultats obtenus sur l’ozonation de membrane en PES/PVP. La deuxième sous-partie correspond aux tests de colmatage avec de l’eau ozonée et filtrée sur du charbon actif, réalisés avec le montage expérimental en laboratoire. Cette sous-partie a conduit à la rédaction d’un article scientifique, qui y sera présenté. La dernière sous partie présentera les résultats obtenus en comparant le montage expérimental et le colmatage observé en usine.

### 4.1 Intégrité des membranes en PES/PVP en contact avec de l’ozone dissous

Un essai en laboratoire a été mené afin d’évaluer en conditions contrôlées la résistance à l’ozone des membranes en PES/PVP. Cet essai avait pour objectif de confirmer des observations obtenues sur le pilote OFM. En effet, après avoir subi un Ct d’environ 203 ppmh, des problèmes d’intégrité physique ont été observés sur la filière OFM de l’usine pilote. Des fibres ont alors été récupérées du module pilote défectueux. L’observation au microscope à balayage électronique (figure 13) a montré l’apparition de profondes fissures sur les fibres creuses en PES/PVP. La perte d’intégrité était surprenante car le manufacturier avait suggéré que les fibres auraient pu résister à des Ct allant jusqu’à 150 000 ppmh (@ 5 mg O<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> max). Il a donc été décidé d’investiguer en conditions contrôlées la perte d’intégrité en laboratoire. La première étape de l’investigation visait à mettre en évidence la consommation de l’ozone exercée par les membranes en PES/PVP. La deuxième étape consistait en l’ozonation en continu d’un module de fibres creuses afin d’observer sa perméabilité et son intégrité physique en fonction du Ct.





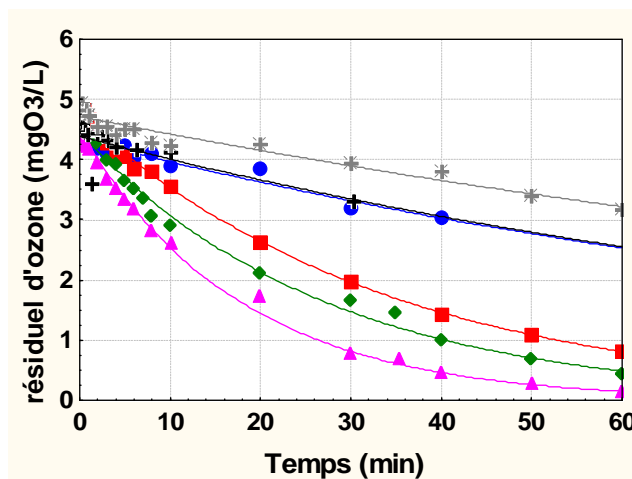
Photos prises avec un microscope à différence de pression, d'une fibre creuse ayant perdu son intégrité aux grossissements 35X (a) et 200X (b) et d'une fibre creuse témoin aux grossissements 40X (c) et 3000X (d)

Figure 13: Observation de la perte d'intégrité de fibres creuses en PES/PVP.

#### 4.1.1 Consommation d'ozone exercée par des fibres creuses en PES/PVP

La demande en ozone des fibres a été évaluée en mesurant la décroissance de l'ozone dans des béchers comprenant un nombre croissant de fibres creuses. Les décroissances d'ozone en fonction du nombre de membranes sont présentées à la figure 14. Les essais ont été faits dans l'eau ultrapure (pH 5,0-5,5). Les décroissances de l'ozone pour les deux témoins ainsi que pour la solution contenant 5 membranes sont linéaires, ce qui correspond à une décroissance naturelle de l'ozone sans réactivité. Pour une dose d'ozone de 5 mg/L, les décroissances observées avec 15, 30 et 59 membranes sont du pseudo-premier ordre, ce qui est caractéristique de la décroissance de l'ozone en présence de matières oxydables. La comparaison entre le témoin en eau ultra pure et avec la solution contenant 5 membranes montre une translation de la courbe de décroissance

causée par une consommation immédiate d’ozone de  $0,7 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$ . Plus le nombre de membranes augmente, plus la constante de décroissance d’ordre 1 ( $k_{1\text{er ordre}}$ ) de l’ozone augmente, ce qui témoigne de la réactivité de l’ozone avec les membranes en polymère.



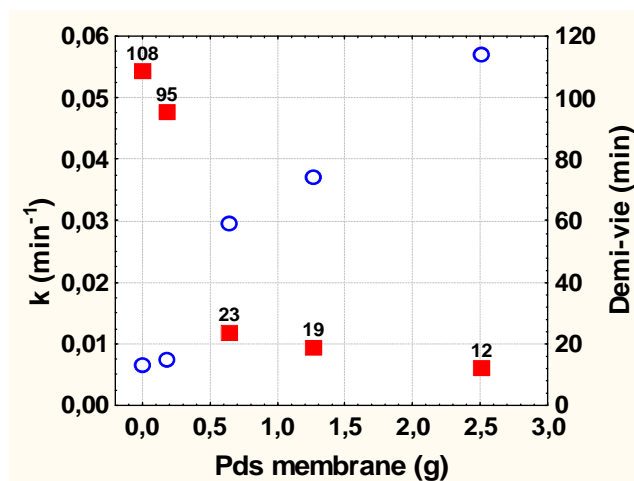
Décroissances observées pour 5 membranes (●), 15 membranes (■), 30 membranes (◆) et 59 membranes (▲). Les croix représentent les décroissances témoins : composants du module (✚) et eau ultra pure Milli-Q (✕)

Figure 14: Décroissance de l’ozone causée par les membranes en PES.

La figure 15 montre une bonne corrélation entre les coefficients de décroissance de l’ozone et le poids sec de la membrane. On observe que dans le cas de l’ozonation de 59 membranes en PES/PVP, la demi-vie de l’ozone est de 12 min. Comme le module membranaire était constitué du double (118 membranes), la demi-vie résultante serait donc de 6 min. Le tableau 4 récapitule les différents calculs.

En pratique, aucun résiduel d’ozone n’a été mesuré en sortie du module, malgré des doses d’ozone injectées de 5, 10 et  $12 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$ . Le temps de contact de l’eau dans le module a été estimé à 4 min, ce qui aurait dû permettre de mesurer un résiduel en sortie du module. Une différence significative entre les essais d’ozonation en bécher et en filtration est la manière dont l’ozone entre en contact avec les membranes. Durant les essais de filtration, l’ozone est poussé à travers la membrane et entre en contact avec l’ensemble de la fibre creuse tandis que durant les essais en bécher, l’ozone ne peut qu’accéder à la surface de la membrane. Les décroissances

d'ozone en contact avec la surface des fibres creuses pourraient donc sous-estimer la réactivité entre l'ozone et le PES/PVP.



Axe de gauche : coefficient de décroissance (○)

Axe de droite : demi-vie (■)

Figure 15: Coefficient de décroissance et demi-vies de l'ozone en fonction du poids sec de membrane.

Tableau 4: Données calculées pour évaluer la demi-vie de l'ozone en fonction du nombre de membranes en PES/PVP

Membrane (#)	Demande initiale O <sub>3</sub> (mg O <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	$k_{1er\ ordre}$ (min <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	Masse sèche (g)	Pds unitaire (g/membrane)	Demi-vie (min)
0	0,1	6,39E-03	0,946	0	0	108
5	0,7	7,29E-03	0,925	0,18	0,036	95
15	0,2	2,95E-02	0,999	0,65	0,043	23
30	0,5	3,70E-02	0,993	1,27	0,042	19
59	0,5	5,70E-02	0,996	2,51	0,042	12
118	0,5 <sup>a</sup>	1,07E-01 <sup>b</sup>		4,84 <sup>c</sup>	0,041 <sup>d</sup>	6 <sup>e</sup>

<sup>a</sup> : moyenne des demandes initiales en ozone

<sup>b</sup> : calculé à partir de l'équation  $k \text{ (min}^{-1}\text{)} = 0,0086 + 0,0204 \cdot (4,84)$

<sup>c</sup> : calculé en multipliant le nombre de membrane dans un module (118) par le poids sec unitaire moyen <sup>d</sup>(0.041 g)

<sup>d</sup> : moyenne des poids unitaires

<sup>e</sup> : calculé à partir de l'équation des demi-vies (ordre 1) =  $-\ln(1/2)/k$

Afin de déterminer la réactivité des fibres creuses en PES/PVP, on calcule la constante cinétique d'ordre 2 en posant l'équation 9 :

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -k_1 \times [O_3] \text{ (ordre 1)} = -k_2 \times \left[ \frac{PES}{PVP} \right] \times [O_3] \text{ (ordre 2)} \quad \text{Eq9}$$

Ce qui, en simplifiant les termes, donne l'équation 10:

$$k_2 = \frac{k_1}{\left[ \frac{PES}{PVP} \right]} \quad \text{Eq10}$$

Où

$[O_3]$  : résiduel d'ozone ( $\text{mol L}^{-1} = \text{M}$ )

$k_1$  : constante cinétique d'ordre 1, ( $\text{s}^{-1}$ )

$\left[ \frac{PES}{PVP} \right]$  : concentration molaire de fibres creuses en PES/PVP en solution (M)

$k_2$  : constante cinétique d'ordre 2 ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )

Le pourcentage de PVP par rapport au PES n'a pas été fourni par le manufacturier. Comme le PVP représente en général un faible pourcentage du mélange (Hu, Katsnelson, & Wu, 1993), on posera comme hypothèse que les fibres creuses sont seulement en PES. Une structure moléculaire type du PES est présentée figure 16 :

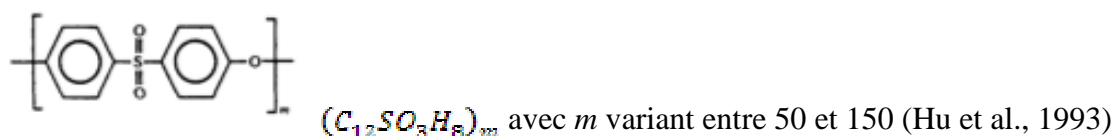


Figure 16: Structure type du polyethersulfone

Le poids moléculaire du monomère de PES est de  $232 \text{ g M}^{-1}$ . En supposant que la concentration massique des fibres creuses soit égale à la masse sèche des fibres creuses divisée par le volume

d'eau dans le bécher, on peut calculer les concentrations molaires en solution des fibres creuses et déterminer la constante (figure 17).

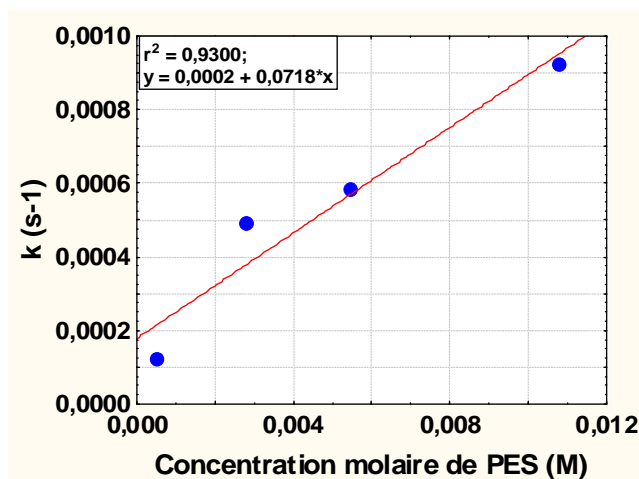


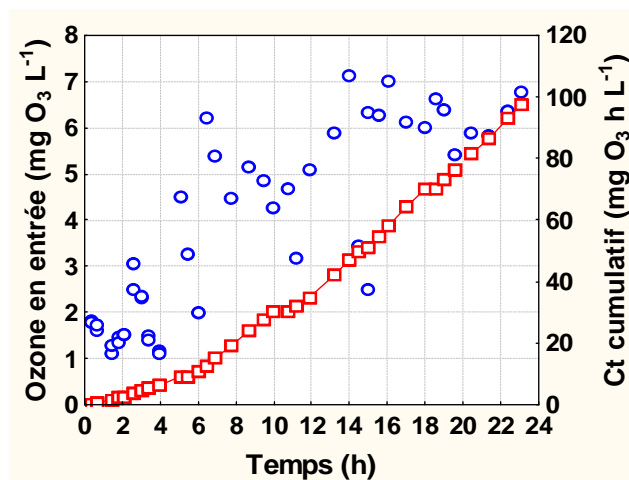
Figure 17: Constantes cinétiques d'ordre 2

La constante cinétique d'ordre 2 est de  $0,07 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , ce qui représente une réactivité très faible. Pour donner un point de comparaison, la réactivité estimée serait du même ordre de grandeur qu'entre l'ozone et le 2-Butanose ( $k_{O_3} = 0,07 \pm 0,02 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) et correspondrait à une demi-vie de plusieurs jours. (Hoigné & Bader, 1983). Ces résultats contredisent les observations faites plus haut, cependant ces mesures traduisent une approximation fautive faite lors du calcul de la concentration moléculaire de PES en solution. En effet, nous avons déterminé la concentration molaire en PES comme étant égale au poids des membranes sèches divisé par le volume d'eau dans le bécher. Cette approximation aurait été valide si les fibres avaient été broyées, or, lors des essais de décroissance d'ozone en laboratoire, seule la surface extérieure des fibres était en contact avec l'eau ozonée. La concentration molaire de PES a donc été surestimée et, comme le montre l'équation 10, une concentration molaire élevée a pour conséquence de diminuer le  $k_2$ . D'autres tests avec des fibres creuses broyées seraient donc nécessaires afin de déterminer correctement la constante de décroissance du mixte PES/PVP en présence d'ozone.

La consommation de l'ozone exercée par les fibres creuses étant vérifiée, la deuxième étape consistait à suivre la perméabilité et l'intégrité d'un module durant son ozonation en continu afin d'identifier à partir de quel  $C_t$  l'intégrité membranaire serait perdue.

### 4.1.2 Perte d'intégrité d'un module ozoné en continu

Un module neuf a été ozoné de 0 à 100 mg O<sub>3</sub> h L<sup>-1</sup>, avec des résiduels d'ozone en amont du module compris entre 1 et 7 mg O<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> (figure 18).

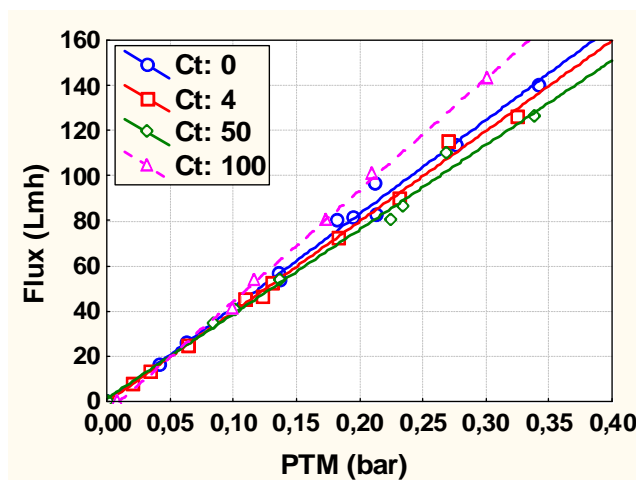


Axe de gauche : ozone en amont (○)

Axe de droite : Ct cumulé (□)

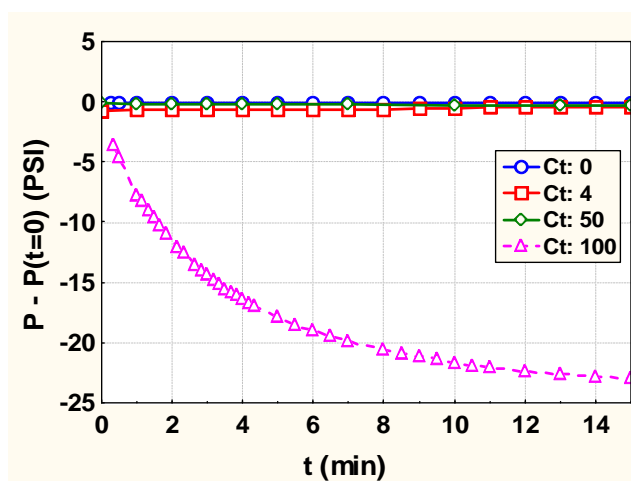
Figure 18: Résiduel d'ozone et Ct cumulé en fonction du temps de filtration

La perméabilité à l'eau claire a été mesurée avant et après 4, 40 et 100 mg O<sub>3</sub> h L<sup>-1</sup>. On observe peu de différence entre les différents tests de perméabilité (figure 19). La perméabilité varie peu en fonction du Ct. On remarque cependant une augmentation de la perméabilité après 100 ppmh. Cette augmentation correspond seulement à une hausse de 19% de la perméabilité de la membrane neuve et ne permet pas d'obtenir d'information importante sur le changement d'intégrité de la membrane. Par ailleurs, si l'on regarde les résultats des tests d'intégrité (figure 20), on voit bien que la membrane a perdu son intégrité après 100 mg O<sub>3</sub> h L<sup>-1</sup>. En utilisant l'équation du point de bulle, la perte d'intégrité du module correspondrait à une fissure d'au moins 2 μm, environ 80 fois plus grande que le diamètre nominal des pores de la membrane. Ces résultats confirment que l'ozone attaque les fibres creuses en PES/PVP et causent leur perte d'intégrité très rapidement.



La pente représente la perméabilité à l'eau claire (Lmhbar)

Figure 19: Mesure du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire.



L'axe des ordonnées représente la perte de pression  $P(t) - P(t=0)$

Figure 20: Tests d'intégrité.

Après un Ct de seulement  $100 \text{ mg O}_3 \text{ h L}^{-1}$ , le module a perdu son intégrité physique. La mise en évidence de la haute réactivité entre l'ozone et des membranes en PES/PVP implique qu'il n'est pas viable de laisser un résiduel d'ozone en contact avec les fibres creuses en PES/PVP. En effet, une résistance de  $100 \text{ mg O}_3 \text{ h L}^{-1}$  est une valeur très faible. Par exemple, elle représente une exposition de seulement 10,4 jours à une eau ozonée présentant une concentration résiduelle typique de  $0,4 \text{ mg O}_3/\text{L}$ . Ces résultats sont notamment la raison pour laquelle aucun résiduel d'ozone n'a été mis en contact avec les membranes lors des essais de réduction du colmatage par pré-ozonation.

## 4.2 Réduction du colmatage observé en laboratoire avec le montage expérimental

Afin d'évaluer la réduction du colmatage par ozonation et filtration BAC, une série d'essais a été effectuée en conditions contrôlées. Dans un premier temps, l'impact de la dose d'ozone ( $0-8 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$ ) a été étudié sur le colmatage des trois membranes d'intérêt (UF\_PES, UF\_Si, MF\_Ti). Pour les raisons vues au chapitre précédent, aucun résiduel d'ozone n'a été mis en contact avec les membranes. Dans un second temps, la réduction du colmatage par ozonation ( $5 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$ ) suivie d'une filtration BAC (TCFV = 10 min) a été étudiée à 2 reprises.

La réduction du colmatage a été mesurée en utilisant les UMFI. Un intérêt spécial a été porté sur la limite de détection des UMFI ( $\text{UMFI}_{\text{MIN}}$ ), jusqu'à présent jamais abordée. Les résultats ont conduit à la rédaction d'un article scientifique : *'Variability and limits of the Unified Membrane Fouling Index : application to the reduction of low-pressure membrane fouling by ozonation and biofiltration'*, présenté en Annexe.

Les conclusions de l'article sont les suivantes :

- Le colmatage chimiquement irréversible ( $\text{UMFI}_{\text{C}}$ ) était sous la limite de détection  $\text{UMFI}_{\text{MIN}}$  et ne pouvait pas être quantifié par la procédure des UMFI. Le colmatage irréversible devrait être mesuré sur des cycles multiples de filtration et sur une période plus longue afin de déterminer correctement la performance des membranes.
- Les flux de perméat et de rétrolavage semblaient influencer le colmatage total et physiquement irréversible. D'autres études seraient nécessaires afin d'évaluer l'impact du matériau membranaire, des conditions hydrodynamiques et du diamètre des pores de la membrane sur le colmatage irréversible des membranes céramiques.
- L'ozonation a réduit l' $\text{AUV}_{260\text{nm}}$  des composés de poids moléculaire faible ( $<350 \text{ Da}$ ), des building blocks ( $350-500 \text{ Da}$ ) et des substances humiques ( $1-20 \text{ kDa}$ ). Les résultats du HPSEC suggèrent que l'ozonation réagit en priorité avec la fraction du COD hydrophobique de faible poids moléculaire pour générer des sous-produits ayant moins de groupes fonctionnels C=C et C-O.



- La plus faible dose d’ozone ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) a permis de diminuer le  $\text{UMFI}_T$  de 44% pour la membrane polymérique (UF\_PES), 63% pour la membrane céramique UF (UF\_Si) et 41% pour la membrane MF céramique (MF\_Ti). Des doses croissantes d’ozone n’ont pas eu d’impact significatif sur la réduction du colmatage sauf pour la membrane MF\_Ti.
- Une même tendance entre le colmatage total et physiquement irréversible a pu être observée pour les membranes céramiques. Au contraire, aucune différence statistique n’a pu être observée pour la membrane polymérique dont les colmatages irréversibles étaient trop petits pour être observables.
- Bien que la filtration CAB a permis d’enlever en moyenne 50% de la turbidité et 25% du COD, l’impact de la filtration CAB sur le colmatage total n’était pas statistiquement différent de celui de l’ozone. Cependant, nous ne pouvons pas rejeter l’hypothèse que les colmatages irréversibles aient été diminués par la filtration CAB.

D’autres études seraient nécessaires afin de déterminer correctement l’interdépendance de l’ozonation et de la filtration CAB sur la performance des membranes.

## **Colmatage en laboratoire et en usine pilote**

L’une des conclusions faites dans l’article scientifique était d’évaluer les colmatages irréversibles ( $\text{UMFI}_R$  et  $\text{UMFI}_C$ ) sur des cycles multiples de filtration et des  $V_S$  plus grands. Or, ces conditions sont difficiles à réaliser en condition laboratoire à cause de l’approvisionnement en eau brute et des coûts élevés d’automatisation. Comme les prétraitements en laboratoire étaient inspirés d’une usine pilote en fonctionnement qui s’approvisionnait depuis la même source d’eau (rivière l’Assomption), il a été décidé de comparer les résultats obtenus à l’échelle laboratoire et à l’échelle réelle. Les  $\text{UMFI}_T$  obtenus après ozonation et filtration sur CAB en laboratoire ont donc été comparés aux  $\text{UMFI}_T$  calculés sur la filière OFM de l’usine pilote. Cela permettra de valider ou non si les tests d’UMFI permettent de prédire en laboratoire les colmatages observés en usine réelle. De plus, les données obtenues en usine pilote permettront d’évaluer le colmatage irréversible physiquement, difficilement observable en laboratoire.

### 4.2.1 Comparaison du colmatage total observé à l'usine et avec le montage expérimental

Quatre essais de colmatage avec de l'eau pré-ozonée et filtrée sur du CAB ont été réalisés avec le montage expérimental. Deux de ces essais (4 et 24 juillet) ont été réalisés avec de l'eau prétraitée en laboratoire. Les deux autres essais (13 juin et 18 juillet) ont été effectués avec de l'eau prétraitée provenant directement de l'usine pilote et constituent des essais témoins. Les  $UMFI_T$  de la filière OFM ont été évalués pour chacune de ces trois journées, mais comme leur nombre variait entre 28 et 79 pour chaque journée, il a été choisi de présenter les distributions de probabilité cumulative des  $UMFI_T$  calculés à l'usine pilote (figure 21). Les distributions des  $UMFI_T$  du 13 juin, 18 juillet et 24 juillet suivent des lois normales (courbes sur les graphiques), c'est pourquoi il a été retenu de travailler avec les moyennes journalières. La journée du 4 juillet présente des valeurs qui diffèrent de la loi normale, ce qui pourrait s'expliquer par un arrêt de l'usine pilote et le plus faible nombre de données ( $N=28$ ). Le colmatage total journalier moyen mesuré sur la filière OFM a varié entre  $42$  et  $53 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$  durant ces trois journées.

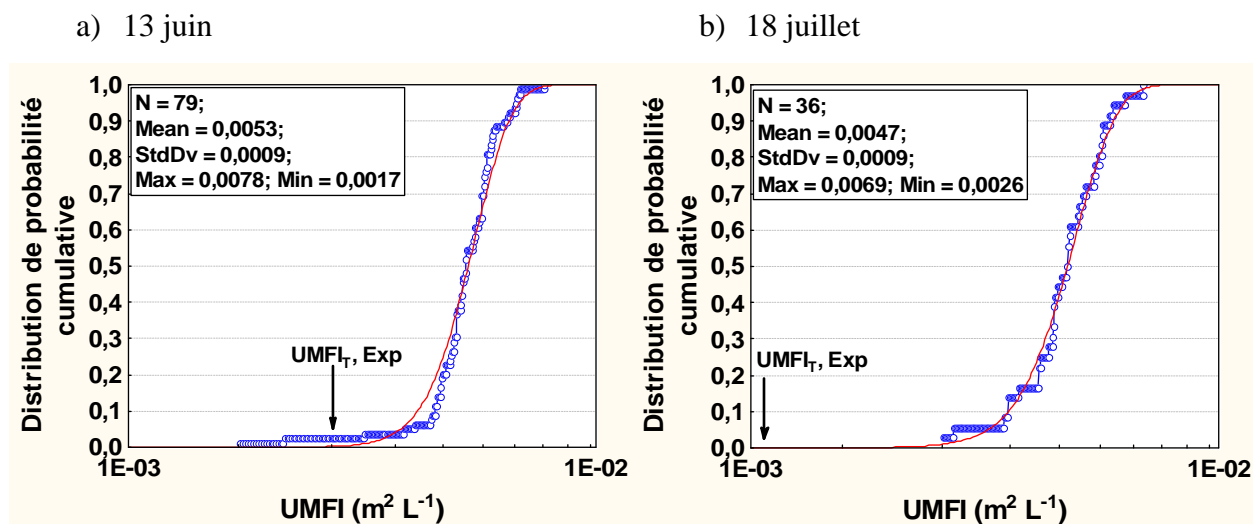
Le 13 juin 2011, le montage laboratoire a été amené à l'usine pilote afin d'utiliser directement l'eau prétraitée du train OFM pour réaliser un essai témoin. Le colmatage total obtenu par le montage d' $UMFI$  avec l'eau pré-ozonée et filtrée sur du CAB était de  $20 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$  et a été comparé à la moyenne journalière des  $UMFI_T$  de la filière OFM, de  $53 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$  (figure 21a). Durant cette journée, des pointes de turbidité ont causé l'arrêt du pilote, ce qui pourrait expliquer pourquoi la moyenne des  $UMFI_T$  déterminés sur le train OFM était plus importante que celle des autres journées. Le montage expérimental a été apporté une seconde fois le 18 juillet afin d'obtenir un second témoin. Le colmatage total obtenu par le montage était de  $11 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$ , et la moyenne journalière des  $UMFI_T$  de la filière OFM était de  $47 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$ .

Les deux autres journées, le 4 (figure 21b) et le 24 juillet 2011 (figure 21c), correspondent à des essais réalisés en laboratoire. Les  $UMFI_T$  obtenus, respectivement de  $14$  et  $19 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$ , ont été comparés à la moyenne des  $UMFI_T$  mesurés à l'usine lors de ces deux journées, soit respectivement  $42$  et  $46 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$ . Les moyennes journalières des  $UMFI_T$  calculés sur la filière OFM étaient donc significativement plus élevées ( $p < 0,05$ ) que les  $UMFI_T$  évalués avec le montage expérimental. Les  $UMFI_T$  mesurés par le montage expérimental (eaux prétraitées en laboratoire et eaux prétraitées à l'usine) n'étaient pas significativement différents ( $p = 0,83$ ),

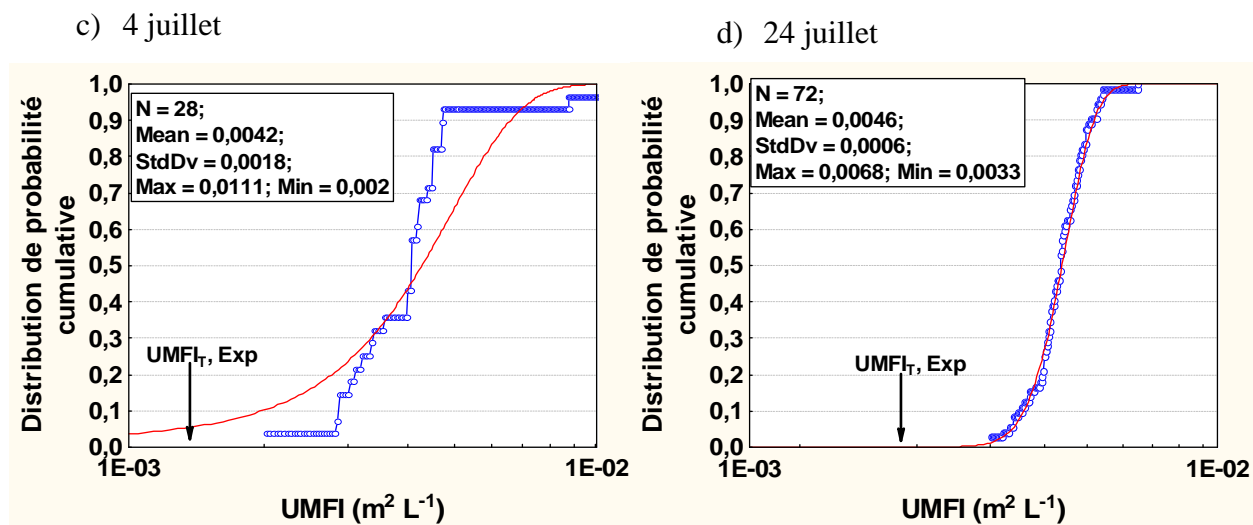
suggérant ainsi que la différence entre l'eau prétraitée en laboratoire et à l'usine n'avait pas d'impact sur la mesure des  $UMFI_T$  en utilisant le montage expérimental.

Afin d'évaluer si les  $UMFI_T$  obtenus avec le montage expérimental permettaient de prédire correctement ceux observés en usine, les ratios des  $UMFI_T$  mesurés par le montage expérimental sur les moyennes journalières des  $UMFI$  mesurés en usine sont présentés au tableau 5. Les ratios variaient de 2,5 à 4,3 avec une moyenne de 2,9. On remarque que le ratio le plus élevé a été obtenu lors de l'essai témoin du 18 juillet. On aurait pourtant pu s'attendre à un ratio plus faible puisque la même eau a été utilisée pour alimenter le montage expérimental et le module membranaire du train OFM. Cependant, une analyse statistique a montré que les ratios obtenus lors des essais témoins (essais du 13 juin et 18 juillet, la même eau prétraitée à l'usine pilote a été utilisée avec le montage expérimental) n'étaient pas significativement différents ( $p=0,49$ ) des deux autres essais (4 juillet et 24 juillet, eau prétraitée en laboratoire comparé aux colmatages observés à l'usine). Il semble ainsi que les essais témoins ne permettaient pas d'obtenir de meilleur ratio, ce qui pourrait s'expliquer par une qualité d'eau produite en laboratoire similaire à celle produite en usine en termes de colmatage.

### Essais témoins (eau prétraitée à l'usine)



### Prétraitements laboratoire VS Prétraitements usine



'UMFIT, Exp' correspond aux valeurs déterminées par le montage expérimental

Figure 21: Distribution de probabilité cumulative des UMFI<sub>T</sub>.

Il est nécessaire de rappeler que les moyennes journalières des UMFI<sub>T</sub> mesurés à l'usine ont été utilisées dans ces comparaisons. Il est intéressant d'observer où se situeraient les UMFI<sub>T</sub> évalués par le montage expérimental dans les distributions des UMFI<sub>T</sub> mesurés à l'usine pilote. (figure 21). De manière générale, les UMFI<sub>T</sub> mesurés à l'aide du montage expérimental sous-estimaient les colmatages totaux observés en usine d'un facteur 3.

Tableau 5: Comparaison entre les  $UMFI_T$  obtenus à l'usine pilote et avec le montage expérimental.

Date	$UMFI_T (\times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ L}^{-1})$		Ratio Usine/Labo
	Usine pilote ( <i>StdDv</i> )	Montage Exp ( $UMFI_{MIN}$ )	
13 juin	53 (9)	20 (2) <sup>a</sup>	2,6
4 juillet	42 (18)	14 (1) <sup>b</sup>	3,0
18 juillet	47 (9)	11 (1) <sup>a</sup>	4,3
24 juillet	46 (6)	19 (2) <sup>b</sup>	2,4
<b>Moyenne</b>	<b>47</b>	<b>16</b>	<b>2,9</b>

Les nombres entre parenthèses représentent soit la déviation standard pour les  $UMFI_T$  calculés en usine pilote, soit l' $UMFI_{MIN}$  des tests effectués avec le montage expérimental

<sup>a</sup> : Témoins : eau prétraitée provenant de l'usine pilote

<sup>b</sup> : Essais laboratoires : eau prétraitée en laboratoire

Ces résultats sont en opposition avec ceux obtenus par Huang et al. (2008), qui ont obtenu de bonnes corrélations entre leur montage expérimental (cycle unique de filtration) et leur montage *bench-scale* (cycles multiples de filtration). Cependant, les auteurs ont utilisé le même volume spécifique de perméat entre leur test laboratoire et *bench-scale*, et l' $UMFI_T$  du montage *bench-scale* était évalué seulement sur le premier cycle de filtration. Les auteurs n'ont donc pas observé de variation de leur colmatage total sur leur montage *bench-scale*, comme ont pu l'observer Nguyen et al. (2011). Ces derniers ont bien observé des variations du colmatage total sur leur montage *bench scale* et *full scale*, qu'ils ont attribués à l'efficacité variable des lavages hydrauliques. À l'inverse de notre étude, les colmatages totaux observés étaient de 5 à 8 fois plus importants pour le montage *bench-scale* que pour le montage *full-scale*. Cette différence a été attribuée aux rétrolavage à l'air dans le montage *full scale*, qui améliore l'efficacité des lavages hydrauliques, ainsi que des effets d'échelle. Cependant, les auteurs comparaient deux membranes identiques et opérées dans les mêmes conditions (mis à part les rétrolavages), alors que dans la présente étude nous avons comparé deux modules différents (la surface membranaire du module expérimental représente 1% de la surface membranaire du module de l'usine) opérés différemment (cycle unique vs cycle multiple) avec des sources d'eaux différentes (eaux prétraitées en laboratoire vs eaux prétraitées en usine). Il est donc intéressant de noter que malgré les différences entre le montage expérimental et l'usine pilote, le ratio de 3 entre les  $UMFI_T$  mesurés expérimentalement et calculés en usine était plus faible que ceux observés par Nguyen et al. (2011).

Les  $UMFI_T$  calculés sur le montage expérimental ne semblaient pas être affectés par la qualité du prétraitement (usine vs laboratoire,  $p=0,83$ ). Nous proposons dans cette partie de vérifier si les prétraitements effectués en laboratoire permettaient d'obtenir la même qualité d'eau que ceux effectués en usine.

La figure 22 présente les spectres d'absorbances  $UV_{260nm}$  en fonction du poids moléculaire apparent (HPSEC-UV) et la répartition du diamètre moyen des particules supérieures à  $2\ \mu m$  des échantillons d'eau brute, ozonée et filtrée sur CAB du 13 juin, 4 et 24 juillet. Les spectres  $UV_{260nm}$  permettent d'obtenir des informations importantes sur la concentration d'espèces de faible poids moléculaire (de 1 à 1000 Da) absorbant cette longueur d'onde, comme les acides humiques et fulviques (Lin & Hsien, 2011). Le compte de particules permet quant à lui de fractionner la matière particulaire  $\geq 2\ \mu m$ . La combinaison du HPSEC et du DPA permet donc d'avoir des informations à la fois sur la fraction de la MON sensible aux rayonnements  $UV_{260nm}$  et la matière particulaire.

On peut voir une légère différence entre les spectres UV de juin et juillet pour l'eau brute (figure 22 a) qui peut être attribuée à la variabilité temporelle et spatiale de l'eau brute : l'échantillon du 13 juin provient de l'usine pilote, située 10 km en aval de la prise d'eau de l'usine de Repentigny où l'eau brute a été prélevée pour les essais de juillet en laboratoire. L'ozonation semble avoir eu le même impact sur le spectre UV (figure 22 b): une diminution significative de la MON sensible au rayonnement  $UV_{260nm}$  et dont le poids moléculaire apparent se situe entre 200 et 2000 Da.

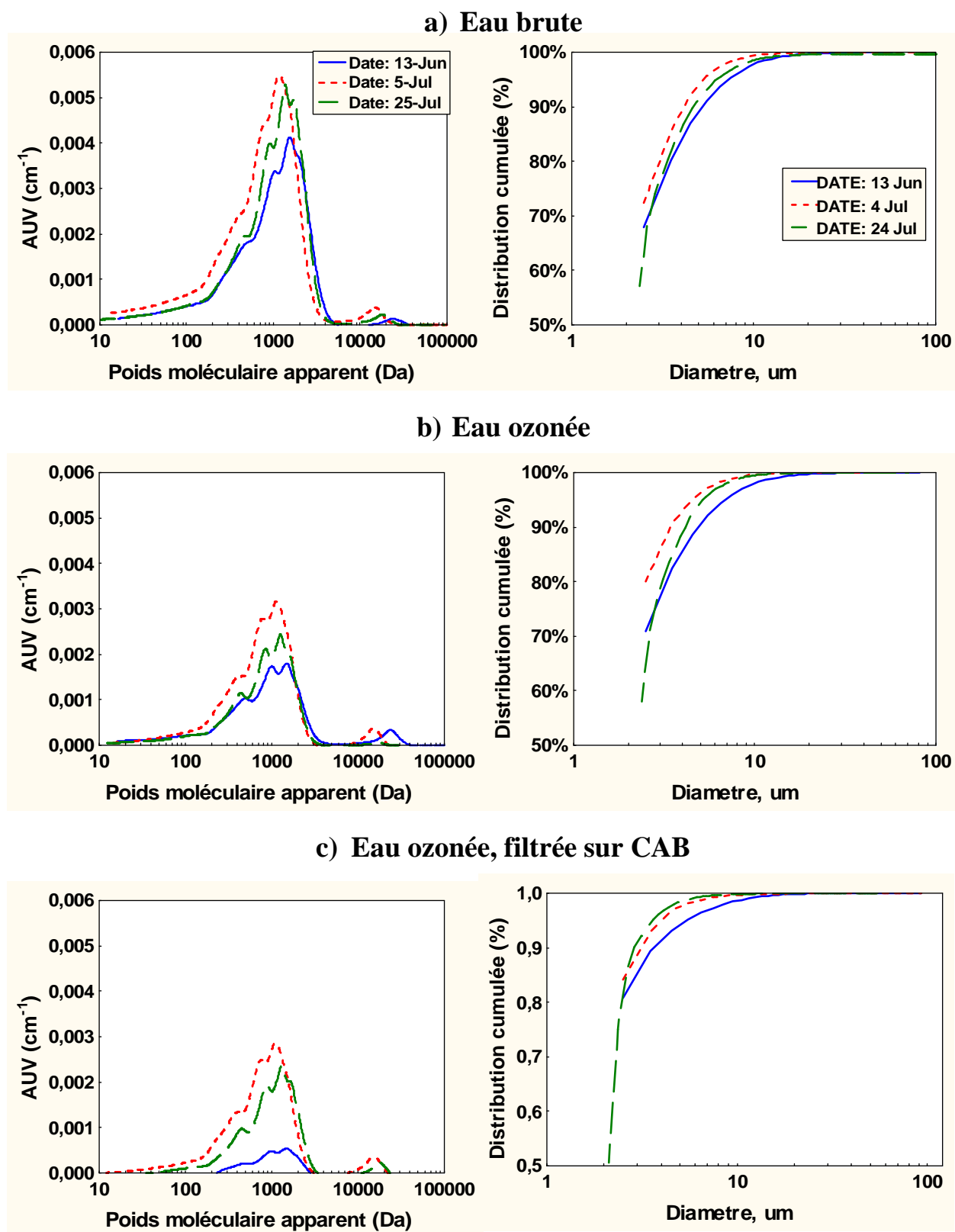


Figure 22: Analyse HPSEC-UV (gauche) et particules (droite).

La différence la plus importante a été observée pour l'eau filtrée sur CAB (figure 29c) : la MON sensible au rayonnement  $UV_{260nm}$  a été entièrement abattu dans le cas de l'échantillon du 13 juin (prétraitements à l'usine), tandis qu'aucun impact n'a été observé sur les échantillons de juillet (prétraitements en laboratoire). Il faut cependant nuancer cette observation : les échantillons d'eau brute, d'eau ozonée et d'eau ozonée filtrée sur CAB prélevés à l'usine pilote n'ont pas été prélevés la même journée. L'échantillon d'eau ozonée filtrée sur CAB a été prélevé la journée du 13 juin, où des événements de fortes pluies ont pu causer la baisse du spectre UV par un phénomène de dilution. Les échantillons d'eau brute et d'eau ozonée ont été prélevés respectivement le 15 et le 14 juin et n'ont pas été affectés par ce phénomène. D'autres tests en conditions météorologiques stables seraient nécessaires afin d'observer l'abattement du spectre UV par le filtre biologique. Il est possible d'observer un petit abattement du spectre UV après filtration d'une eau ozonée (Lin & Hsien, 2011), cependant une diminution aussi importante du spectre UV ne peut être obtenue par un filtre biologique épuisé en adsorption.

Les analyses de particules sur le fractionnement des particules  $>2\mu m$  ne montraient cependant aucune différence significative ( $p > 0,90$ ). Plus d'informations sur l'enlèvement des biopolymères (protéine, polysaccharides) auraient été nécessaires afin de comparer l'efficacité des filtres à CAB.

Il est plutôt étonnant de voir que malgré les différences de qualité entre les prétraitements en laboratoire et à l'usine, les colmatages observés sur le montage expérimental étaient sensiblement les mêmes. Le colmatage total peut être influencé par de nombreux facteurs. L'utilisation de membranes identiques, mais de surfaces différentes peut conduire à des erreurs d'échelle, malgré des flux d'opération identiques. L'opération du montage expérimental en cycle multiple serait à effectuer afin d'évaluer si les distributions d' $UMFI_T$  obtenues correspondent mieux à celles évaluées en usine pilote. Un tel montage nécessiterait un niveau d'automatisation élevé afin de reproduire les cycles de lavage ainsi qu'un volume important d'eau, ce qui rend son coût plus important. Cependant, la prédiction du colmatage est un enjeu suffisamment important pour que de tels moyens soient mis en place. De plus, la filtration en cycles multiples permettrait d'observer le colmatage physiquement irréversible  $UMFI_R$ , considéré en dessous de la limite de détection lors des essais en cycle simple de filtration. En effet, nous avons montré précédemment qu'il était nécessaire d'effectuer un suivi sur le long terme afin de pouvoir observer le colmatage



irréversible. Les données de l'usine étant disponibles, nous proposons dans une dernière partie de mesurer le colmatage total et physiquement irréversible des filières OFM et OMF.

#### 4.2.2 Colmatage total et physiquement irréversible des filières OFM et OMF

Les filières OFM et OMF ont été comparées entre le 13 et le 16 juin. Le 13 juin a été marqué par de fortes hausses de turbidité, ce qui a causé l'arrêt du pilote sur plusieurs heures. Les zones hachurées sur les graphiques correspondent à des données non significatives qui n'ont pas été considérées lors du calcul des UMFI.

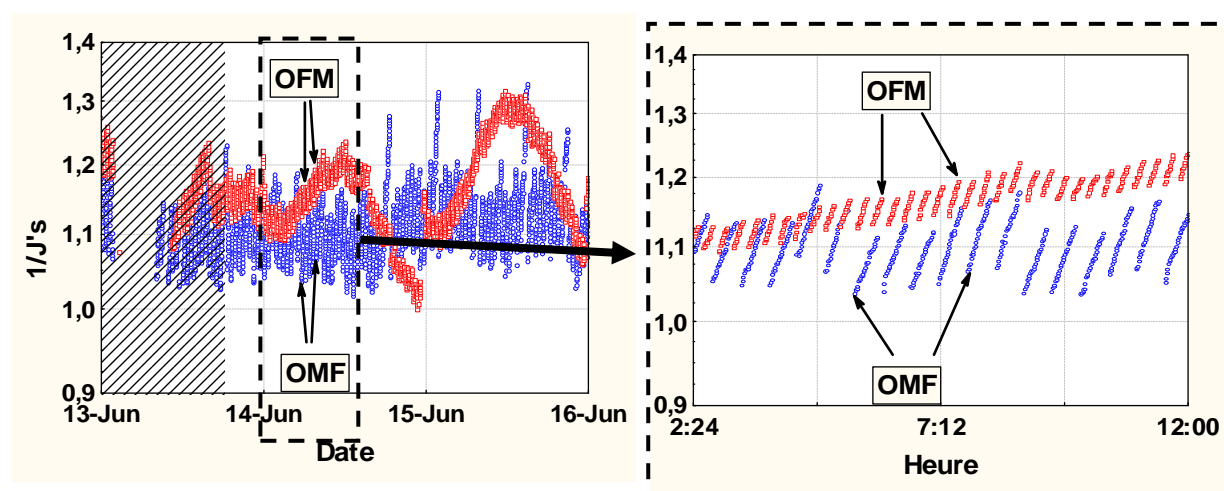


Figure 23: Évolution du flux spécifique normalisé de chaque membrane.

La figure 23 présente l'évolution de  $1/J'_s$  pour chacun des deux modules du pilote. À la différence des précédentes publications observant le colmatage en usine pilote (Huang et al., 2009; A. H. Nguyen et al., 2011), on ne voit pas d'augmentation linéaire de  $1/J'_s$  en fonction du temps, mais plutôt des variations liées à la qualité de l'affluent de la membrane. Cependant, en centrant sur une période de temps plus courte (figure 23– droite), on observe bien un accroissement linéaire de  $1/J'_s$  en fonction du temps (et donc en fonction du volume spécifique de perméat produit). Ce dernier point est très important, car il permet d'appliquer l'équation des UMFI, qui ne serait pas valide dans le cas d'un accroissement non linéaire.

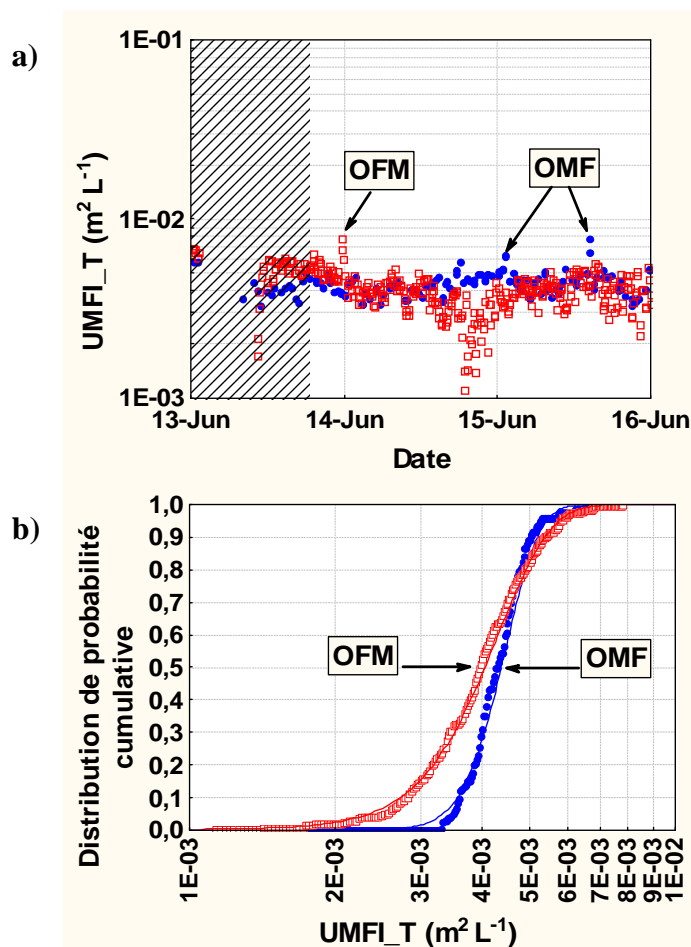
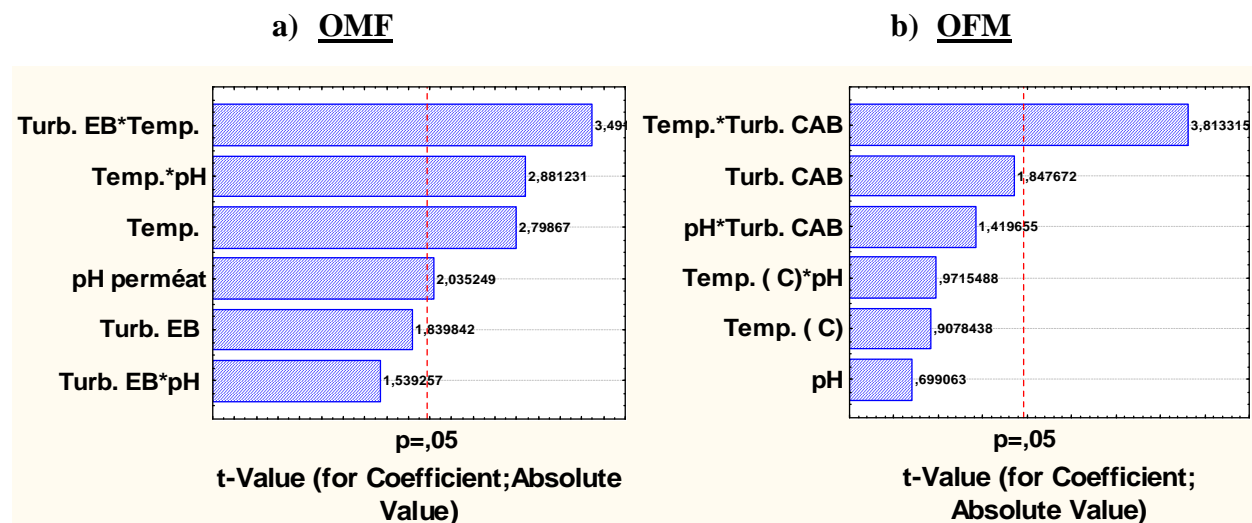


Figure 24: Colmatage total des filières OMF et OFM en fonction du temps (a) et leur distribution de probabilité cumulative (b)

Les  $\text{UMFI}_T$  ont été calculés pour chaque cycle de filtration (figure 24 – gauche). Pour ce faire, la méthode des deux points a été appliquée (A. H. Nguyen et al., 2011). Cette méthode consiste à calculer l'accroissement du flux spécifique normalisé de chaque cycle en se basant sur les valeurs extrêmes (en début et en fin de cycle). La figure 25 présente les  $\text{UMFI}_T$  de chaque filière en fonction de la date ainsi que leur distribution de probabilité respective. On peut voir que le colmatage total des deux filières suit des lois de distribution normale, avec une moyenne de 40 et  $44 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{L}^{-1}$  pour la filière OFM et OMF, respectivement. Bien que les deux moyennes soient proches, la différence des  $\text{UMFI}_T$  de chaque filière est statistiquement significative ( $p < 0,05$ ). Seuls 20 % des  $\text{UMFI}_T$  de la filière OFM se trouvent au-dessus des  $\text{UMFI}_T$  de la filière OMF. Ces résultats semblent cohérents, car la membrane de la filière OFM filtre une eau moins chargée que la membrane de la filière OMF en raison de la présence d'un filtre CAB en amont de la

membrane. Une analyse Pareto (figure 26) a mis en évidence les paramètres affectant significativement les  $UMFI_T$ . Les paramètres étudiés étaient la température du perméat, le pH du perméat et la turbidité en amont de la membrane (turbidité à l'eau brute dans le cas de OMF, turbidité en sortie du filtre CAB dans le cas de OFM)

La température est le paramètre le plus significatif dans le modèle obtenu pour la filière OMF alors que dans le cas de la filière OFM la turbidité en sortie du filtre CAB est le paramètre le plus significatif. La variation de la température est un phénomène naturel, cependant la variation de la turbidité en sortie du filtre CAB est un phénomène plus suspect. Cela pourrait s'expliquer par un phénomène d'exportation de charbon actif occasionné lors de lavage du filtre, cependant les données ne permettent pas de vérifier cette hypothèse sur la période de temps étudiée. La figure 27 montre des hausses importantes de turbidité en sortie du filtre CAB sur la filière OFM, qui parfois étaient supérieures à celles mesurées à l'eau brute. Cependant, les  $UMFI_T$  extrêmes n'ont pas été obtenus lors de turbidités extrêmement hautes. À l'instar d'autres études (Huang et al., 2009; A. H. Nguyen et al., 2011), les paramètres classiques ne permettent pas de prédire correctement les  $UMFI_T$  ( $r^2=0,23$  et  $r^2=0,30$ , pour OMF et OFM respectivement)



Les paramètres étudiés sont le pH du perméat, la température du perméat et la turbidité en amont de la membrane (turbidité à l'eau brute pour OMF ; turbidité en sortie du filtre CAB pour OFM)

Figure 25: Analyse Pareto des paramètres affectant  $UMFI_T$ .

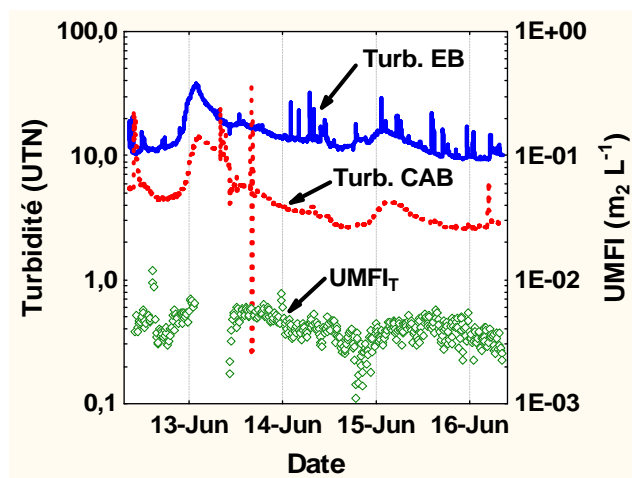
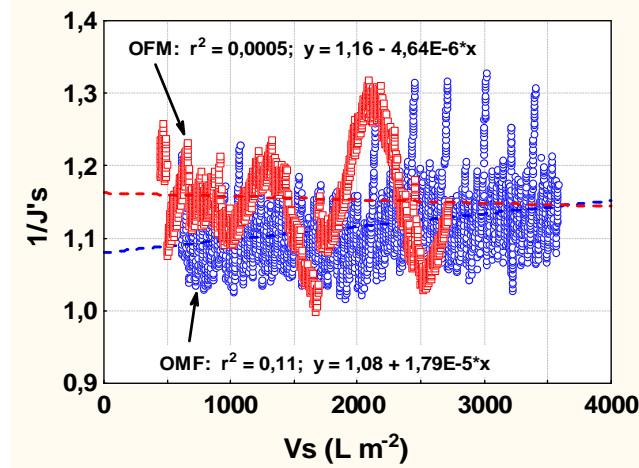


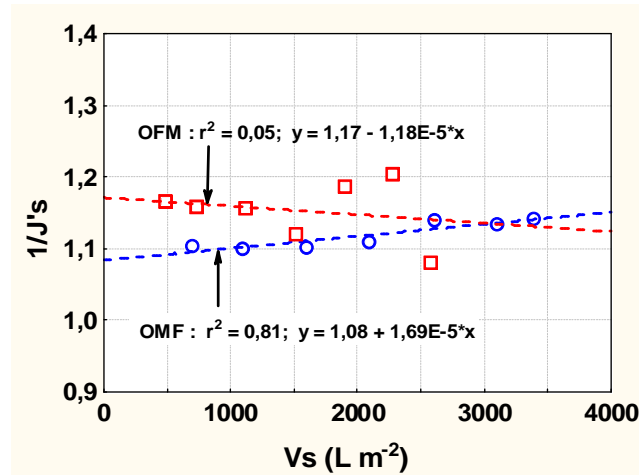
Figure 26: Étude de la turbidité (axe de gauche) à l'eau brute et en sortie du filtre CAB, et des  $UMFI_T$  de la filière OFM (axe de droite) en fonction du temps

Nous avons dans un premier temps déterminé le colmatage total observé sur les filières OFM et OMF. Dans un second temps, il est possible d'étudier le colmatage physiquement irréversible plus en détail. Pour ce faire, les  $UMFI_R$  peuvent être calculés par des régressions linéaires sur l'ensemble des cycles de filtration ou en utilisant des moyennes si les variations sont trop importantes (A. H. Nguyen et al., 2011). La figure 27 présente les  $UMFI_R$  calculés sur l'ensemble des données ainsi que sur les moyennes en matinée et en après-midi de chaque journée. Les corrélations obtenues étaient meilleures en utilisant les moyennes, notamment dans le cas de la filière OMF (figure 27a:  $r^2=0,11$  vs figure 27b :  $r^2=0,81$ ). L' $UMFI_R$  correspondant à la filière OMF est de  $0,17 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$ . Cette valeur représente seulement 0,4 % du  $UMFI_T$ . La corrélation pour la filière OFM (figure 27b) était très mauvaise ( $r^2=0,05$ ), notamment à cause de la forte variabilité temporelle de  $1/J'_s$ . Le  $UMFI_R$  correspondant était négatif ( $-0,12 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$ ), ce qui ne permettait pas de conclure sur le colmatage physiquement irréversible de la filière OFM.

## a) Ensemble des données



## b) Moyenne en matinée et en après-midi

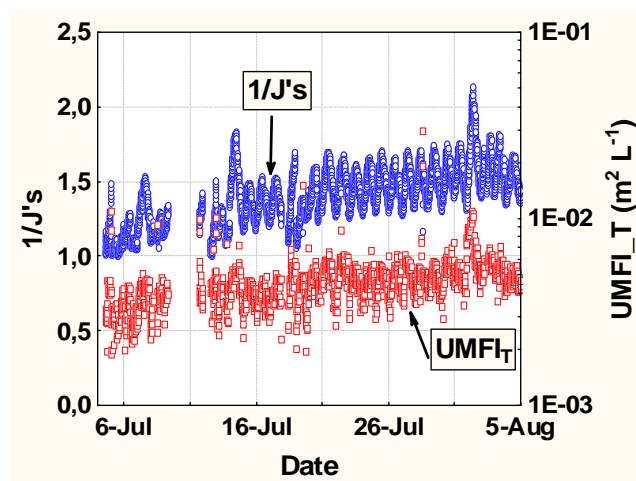
Figure 27: Détermination du colmatage physiquement irréversible  $UMFI_R$ 

La forte variabilité de  $1/J'_s$  du train OFM n'a pas permis d'obtenir une bonne corrélation du colmatage physiquement irréversible  $UMFI_R$ . Le colmatage physiquement irréversible du train OFM a donc été étudié sur une période d'un mois (du 4 juillet au 5 août 2011) afin de diminuer l'impact de la variabilité journalière. L'évolution de  $1/J'_s$  et de  $UMFI_T$  en fonction de  $V_s$  est présentée figure 28. La régression linéaire effectuée sur les moyennes journalières des  $1/J'_s$  (figure 28b) permet d'obtenir une corrélation plutôt bonne ( $r^2=0,73$ ) et un colmatage physiquement irréversible  $UMFI_R$  de  $0,20 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$ , ce qui représente 0,5 % du colmatage total de la filière OFM.

On peut aussi voir sur la tendance de l'augmentation des  $UMFI_T$  en fonction du volume spécifique de perméat (figure 28b). Une analyse Pareto (figure 29) a validé les observations faites auparavant : la turbidité en sortie du filtre CAB est le paramètre le plus significatif pour expliquer les variations des  $UMFI_T$  sur la filière OFM. Cependant la corrélation entre les  $UMFI_T$  et la turbidité seule reste faible que l'on considère soit l'ensemble des données (figure 30a,  $r^2=0,09$ ), soit les moyennes journalières (figure 30b,  $r^2=0,25$ ).

Une étude plus approfondie des valeurs extrêmes des  $UMFI_T$  a permis d'associer ces valeurs à des événements de pH bas et de turbidité élevée en sortie du filtre à charbon actif (figure 31). Ce phénomène peut être lié à un relargage de CAB sur la membrane après un lavage du filtre. La mise en suspension du lit de CAB durant le lavage du filtre favoriserait une exportation du CAB au début de son cycle de filtration. L'exportation de CAB pourrait donc être une cause de l'augmentation de la turbidité à la sortie du filtre. La comparaison entre le pH à l'eau brute et entre les deux filières de traitement (voir Annexe) met en évidence une diminution constante d'environ 0,5 unité pH entre l'eau brute et l'eau filtrée sur CAB. La diminution de pH est un phénomène connu pour le CAB de type Picabiol® qui peut relarguer des concentrations résiduelles d'acide phosphorique durant son opération (Chesneau, Pilard, Flasseur, & Dagois, 2002). Ainsi, un relargage de CAB sur la membrane pourrait causer une baisse de pH ponctuel. L'hypothèse du relargage de CAB après le lavage du filtre nécessiterait cependant une étude au niveau des fibres creuses du module OFM afin d'observer si un dépôt de CAB s'y est effectivement déposé. Un autre moyen serait d'analyser les eaux de lavages du module afin d'y déceler du CAB.

a) Ensemble des données en fonction de la date



b) Moyennes journalières en fonction de  $V_s$

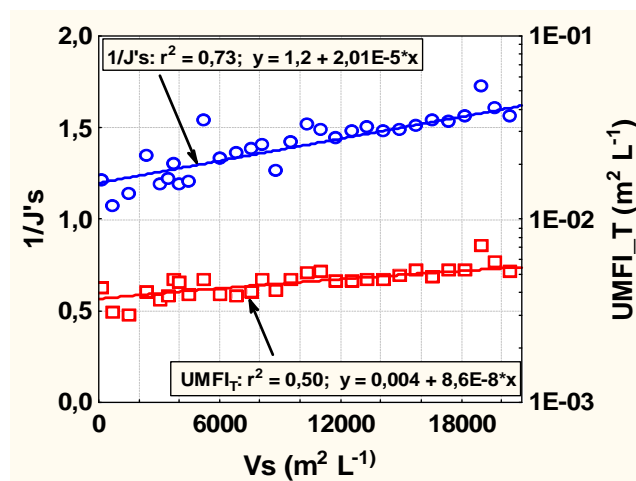


Figure 28: Évolution de  $1/J's$  (axe de gauche) et de  $UMFI_T$  (axe de droite).

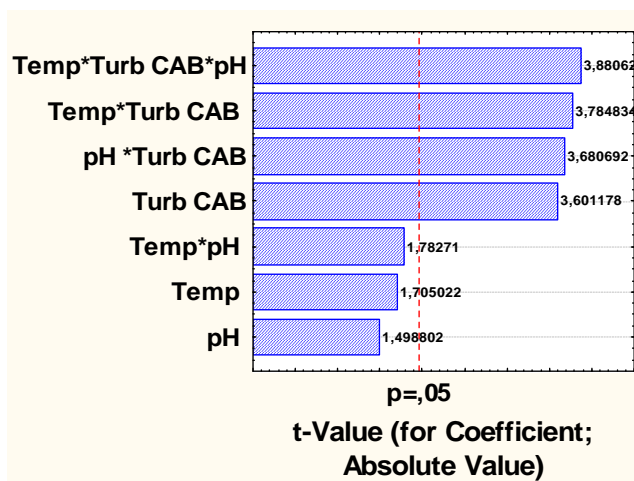
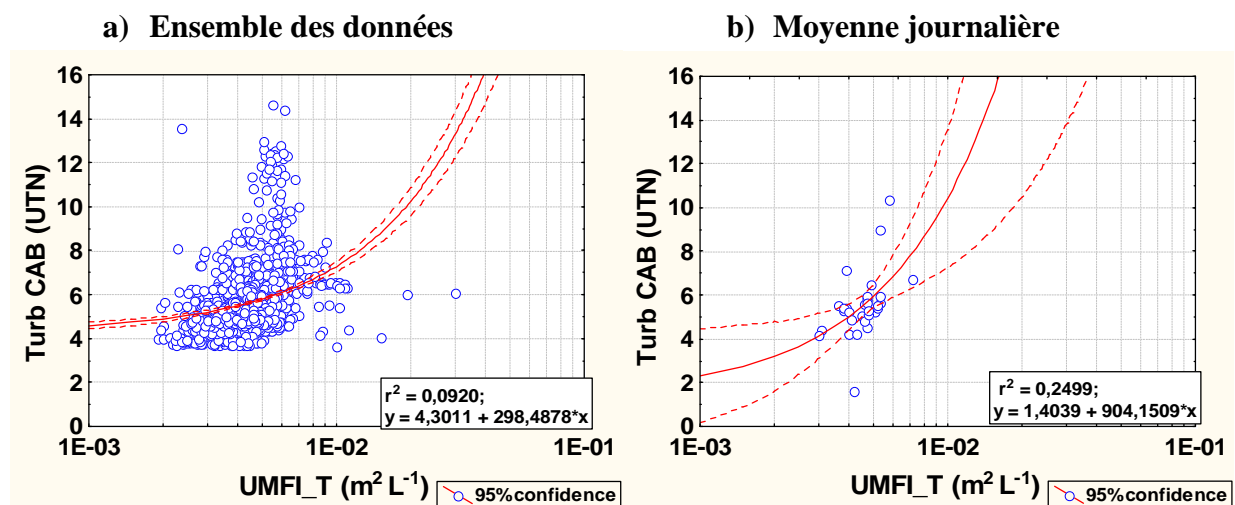


Figure 29: Analyse Pareto des paramètres (turbidité, pH, température) affectant le colmatage total de la filière OFM.



Les courbes brisées représentent l'intervalle de confiance à 95 %

Figure 30: corrélation entre les  $\text{UMFI}_T$  et la turbidité en sortie du filtre CAB.



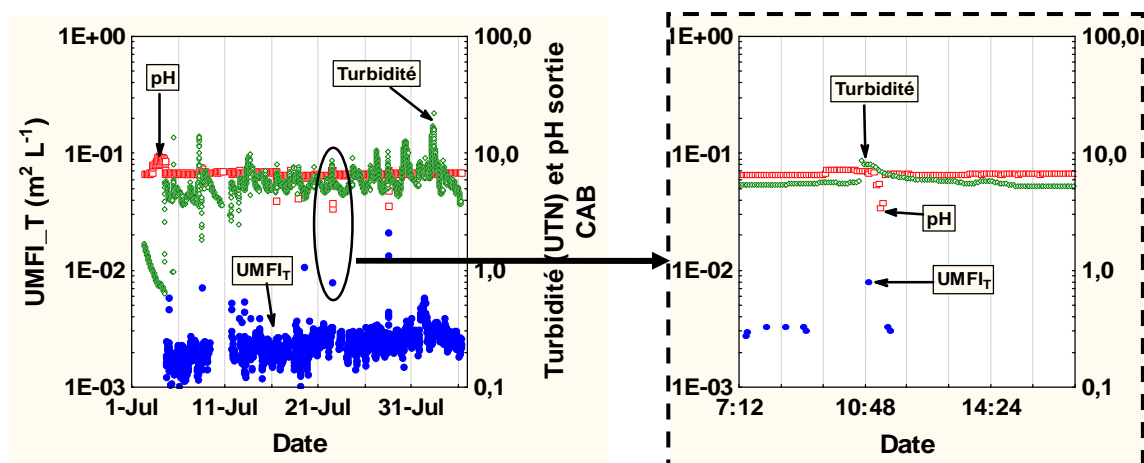


Figure 31: Comparaison du pH et de la turbidité en sortie du filtre CAB (axe de droite) et des  $UMFI_T$  (axe de gauche) en fonction de la date

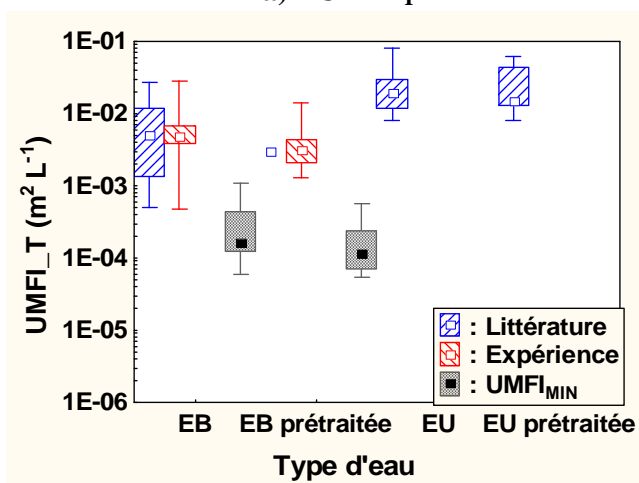
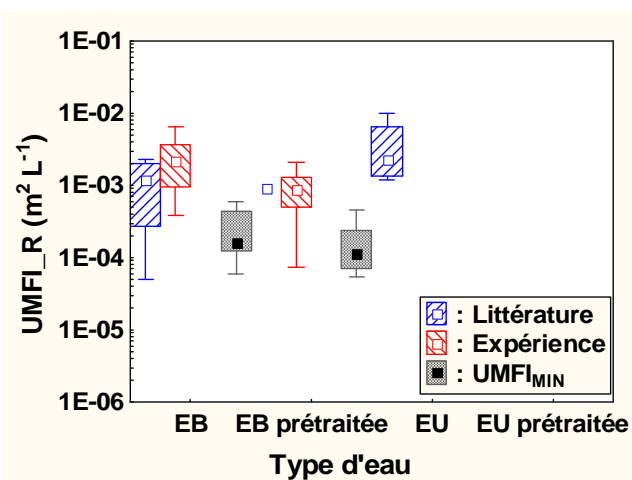
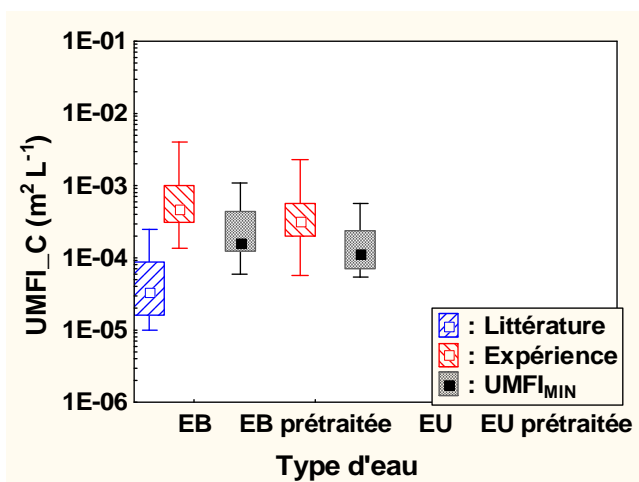
L'étude des deux trains OMF et OFM a permis de calculer leur colmatage total et irréversible physiquement. La filière OFM présentait des colmatages totaux plus faibles que la filière OMF ( $40$  vs  $44 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$ ) ce qui paraît cohérent, car la membrane de la filière OFM recevait une eau moins chargée que la membrane de la filière OMF en raison de la présence d'un filtre CAB en amont. Le colmatage physiquement irréversible représentait respectivement  $0,4$  et  $0,5\%$  du colmatage total des filières OMF et OFM. La filtration CAB en amont de la membrane ne semblait donc pas réduire efficacement le colmatage irréversible physiquement. Cependant, nous ne pouvons pas conclure si la différence entre ces deux  $UMFI_R$  est significative ou non. Le colmatage physiquement irréversible est en effet généralement suivi sur plusieurs cycles hydrauliques séparés par des lavages chimiques (A. H. Nguyen et al., 2011). On peut cependant remarquer que les  $UMFI_R$  obtenus étaient bien en dessous de la limite de détection  $UMFI_{MIN}$  des essais sur le montage expérimental. De plus, les colmatages totaux observés avec le montage expérimental sous-estimaient d'un facteur 3 les colmatages totaux observés en usine. De nombreux facteurs ont pu expliquer la différence des colmatages, dont notamment la différence entre les modules membranaires et leur mode d'opération. L'opération du montage expérimental en cycle multiple serait à effectuer afin de comparer les colmatages totaux et irréversibles physiquement avec ceux de l'usine pilote. Un tel montage permettrait notamment d'investiguer différents paramètres d'opérations (flux de perméat, fréquence des rétrolavage) qui n'ont pas été abordés dans cette étude.

## CHAPITRE 5 SYNTHÈSE ET DISCUSSION

Le dernier chapitre de ce mémoire a pour but de synthétiser les résultats obtenus et d'offrir une discussion les replaçant dans leur contexte. Ce chapitre se divisera en quatre sections qui font référence aux quatre objectifs de recherche. Nous aborderons dans un premier temps les UMFI obtenus avec le montage expérimental afin de les comparer aux UMFI observés dans la littérature. Nous y aborderons aussi la limite de détection des UMFI afin de mettre en perspective les mesures de colmatage irréversible effectuées en laboratoire. Dans une deuxième partie, les résultats sur la réduction du colmatage par prétraitement en laboratoire seront comparés à ceux obtenus en usine pilote et permettront ainsi d'évaluer si le montage expérimental a permis de prédire correctement le colmatage observé en usine. La troisième partie sera dédiée à l'intégrité des membranes en PES/PVP en présence d'ozone. Enfin, la dernière partie récapitulera les observations faites sur la qualité de l'eau en matière de colmatage membranaire.

### 5.1 Limite de détection des UMFI

Le premier objectif que nous nous étions fixé était de déterminer la précision des UMFI ainsi que de fournir suffisamment de données pour avoir une meilleure idée de leur ordre de grandeur. La figure 32 fait la synthèse des données d'UMFI recensées dans la littérature et les compare à celles obtenues lors des présents essais en laboratoire. Les  $UMFI_T$  (figure 32a) et les  $UMFI_R$  (figure 32b) en eaux brutes observés en laboratoire n'étaient pas statistiquement différents de ceux dans la littérature ( $UMFI_T$ :  $p=0,20$  moyenne de  $71 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$  et  $UMFI_R$ :  $p=0,85$  moyenne de  $24 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$ ). La grande variabilité des UMFI s'explique par les différences entre les membranes et les sources d'eau utilisées. Les UMFI varient donc sur une échelle logarithmique. Les expériences laboratoires ont aussi permis de fournir plus de données sur les  $UMFI_T$  et les  $UMFI_R$  pour des eaux brutes prétraitées (figure 32a&b), un sujet qui n'avait été abordé qu'une seule fois auparavant (A. H. Nguyen et al., 2011). Les  $UMFI_T$  et  $UMFI_R$  obtenus en eau prétraitée sont statistiquement différents ( $p<0,05$ ) de ceux obtenus en eaux brutes, ce qui témoigne de la diminution du colmatage total et physiquement irréversible des membranes grâce à des opérations de prétraitement. La réduction moyenne obtenue était de 47 % pour les  $UMFI_T$  et 56 % pour les  $UMFI_R$ .

a)  $UMFI_T$ b)  $UMFI_R$ c)  $UMFI_C$ 

EB=Eau brute, EU= Eau usée

Figure 32: UMFI dans la littérature et obtenus par expérience en laboratoire selon le type d'eau.

Contrairement au colmatage physiquement irréversible, le colmatage chimiquement irréversible mesuré en laboratoire était statistiquement différent ( $p < 0,05$ ) de celui observé dans la littérature. Les  $UMFI_C$  mesurés en laboratoire étaient en moyenne 11 fois plus élevés que ceux mesurés dans la littérature. À notre avis, cela traduit l'incapacité de mesurer des colmatages trop faibles avec notre montage expérimental, lesquels étaient soit surestimés par des erreurs de manipulation, soit égaux à la limite de détection de la méthode (voir  $UMFI_{MIN}$  sur la Fig. 39c).

L'article présenté dans ce mémoire a d'ailleurs mis l'accent sur la limite de détection des UMFI, basée sur la précision des appareils de mesure. Les résultats obtenus ont montré que le colmatage le plus petit mesurable,  $UMFI_{MIN}$ , dépendait du type de membrane et était inversement proportionnel au volume spécifique de filtrat (figure 33). On remarque notamment que les colmatages physiquement irréversibles déterminés en usine pilote (OMF :  $1,7 \times 10^{-5}$ ; OFM :  $2,0 \times 10^{-5}$ ) n'auraient pu être observés en laboratoire à moins d'avoir utilisé un  $V_S$  de  $8000 \text{ m}^2/\text{L}^{-1}$ , d'où l'importance d'effectuer les tests à échelle réelle ou avec des volumes d'eau importants. Les colmatages physiquement et chimiquement irréversibles représentent une faible fraction du colmatage total. Dans la littérature, la moyenne des  $UMFI_R/UMFI_T$  est de 26 % contre 48 % dans le cas des expériences avec notre montage expérimental. Cette différence n'était pas significative ( $p = 0,13$ ). La moyenne des  $UMFI_C/UMFI_T$  dans la littérature est de 0,3 % et celle obtenue pour les essais avec le montage expérimental est de 17 %, ce qui représente dans ce cas une différence significative ( $p < 0,05$ ).

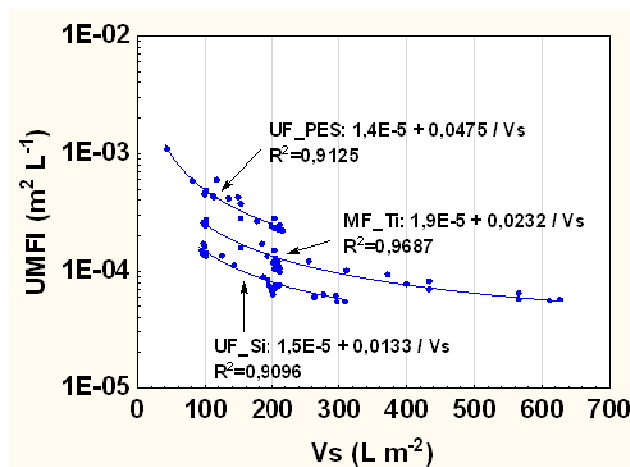


Figure 33: Dépendance des  $UMFI_{MIN}$  en fonction de la membrane et du volume spécifique de filtrat.

Le colmatage irréversible ( $UMFI_R$  et  $UMFI_C$ ) a donc été vraisemblablement surestimé lors des essais avec le montage expérimental. L'une des causes possibles serait la durée trop courte des tests de colmatage. Ces résultats permettent d'appuyer les suggestions faites par différents auteurs (Huang et al., 2008; A. H. Nguyen et al., 2011), qui recommandent d'étudier le colmatage sur une longue période (au moins plusieurs jours) plutôt que sur une courte période.

## 5.2 Impact de l'ozone et de la filtration CAB sur le colmatage membranaire

Le deuxième objectif de ce mémoire était de mesurer l'impact de l'ozone et de la filtration CAB sur le colmatage des trois membranes d'intérêt. Nous discuterons dans une première partie du colmatage observé en laboratoire puis, dans une deuxième partie, de la comparaison entre les mesures en laboratoires et en usine pilote. En raison des observations faites précédemment, nous ne nous intéresserons qu'au colmatage total observé avec le montage expérimental, le colmatage irréversible ( $UMFI_R$  et  $UMFI_C$ ) ayant été vraisemblablement surestimé.

### 5.2.1 Colmatage en laboratoire

L'ozone a eu un impact significatif sur le colmatage des trois membranes étudiées. La plus faible dose d'ozone injectée ( $\approx 1 \text{ mg L}^{-1}$ ) a permis de réduire de 40 à 60 % le colmatage total des membranes. Des concentrations croissantes d'ozone ont eu peu ou pas d'effet dans le cas des

deux membranes d'ultrafiltration (UF\_PES et UF\_Si) ; cependant une dose d'ozone de  $8 \text{ mg L}^{-1}$  a permis d'obtenir une diminution de plus de 60 % dans le cas de la membrane MF\_Ti (soit une amélioration de 20 % par rapport à la dose minimale de  $1 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$ ). La réduction du colmatage a pu être associée à la réduction de la fraction hydrophobique de la matière organique (acides humiques et fulviques), cependant la diminution du poids moléculaire n'a pu être vérifiée et nécessiterait des analyses incluant celle du carbone organique dissous en fonction du poids moléculaire apparent (HPSEC-OC). Malgré un enlèvement de 50 % de la turbidité et de 25 % du COD, la filtration biologique n'a pas eu d'impact significatif sur le colmatage total des trois membranes par rapport à l'ozonation ( $p=0,47$ ). Il est possible que la présence d'une ozonation en amont du filtre CAB explique ce résultat. En utilisant les paramètres d'opération fournis par le manufacturier, la membrane en polymère UF\_PES a montré les meilleures performances en termes de colmatage. Cela peut être causé par la différence de flux de perméat et de rétrolavage entre les trois membranes, qui peut influencer leur colmatage total et physiquement irréversible (Huang et al., 2009).

### **5.2.2 Comparaison des colmatages en laboratoire et en usine**

L'importance des essais en laboratoire réside dans leur aptitude à prédire le colmatage observé en usine. Le montage expérimental a été utilisé pour filtrer de l'eau produite en usine et en laboratoire afin d'observer si la différence de qualité des prétraitements influençait le colmatage de la membrane UF\_PES. Les  $\text{UMFI}_T$  obtenus ne semblaient pas être affectés par la qualité du prétraitement (usine vs laboratoire,  $p=0,83$ ), malgré des différences significatives entre les eaux prétraitées. Les UMFI mesurés avec le montage expérimental sous-estimaient les UMFI observés à l'usine d'un facteur 3. Cette différence peut avoir plusieurs causes, dont certaines ont été déjà pointées auparavant (A. H. Nguyen et al., 2011):

- un effet d'échelle, la surface de membrane utilisée lors des essais avec le montage expérimental ne représentait que 1 % de celle utilisée sur la filière OFM ;
- des modes différents d'opérations : le montage expérimental ne permettait pas de reproduire les cycles de filtrations automatisés de la filière OFM, or l'impact du flux de perméat et de rétrolavage à un impact sur le colmatage total et physiquement irréversible (Huang et al., 2009)

- une qualité d'eau différente : en usine, les doses injectées d'ozone n'étaient pas suivies et le taux de transfert était plus faible en usine (60 %) que celui obtenu en laboratoire (90%). De plus, l'eau prétraitée en laboratoire était filtrée entre 24 h et 48 h après sa production. Un phénomène de coagulation et/ou décantation naturelle pourrait donc avoir amélioré la qualité des prétraitements en laboratoire

Dans l'étude de Nguyen et al. (2011), les ratios du colmatage total obtenu en essais *bench scale* sur leurs essais *full scale* étaient compris entre 0,1 et 0,2 (calculés afin de correspondre aux ratios présentés dans notre étude). Les causes citées plus haut étaient impliquées dans cette différence, mais le colmatage plus faible observé dans les essais *full scale* a été attribué à des rétrolavages plus efficaces grâce à l'injection d'air. Dans notre cas, les procédures de rétrolavage en usine ont été reproduites en laboratoire, mais comme nous avons opéré en cycles uniques nous n'avons pu étudier leur impact sur le long terme. Une automatisation du montage expérimental permettrait d'étudier le colmatage total et le colmatage physiquement irréversible sur un plus long terme. Bien que les coûts associés soient plus importants et que sa réalisation nécessiterait une quantité plus importante d'eau, un tel montage permettrait d'étudier les colmatages réversibles et irréversibles sous différentes conditions d'opération (flux de perméat, rétrolavage, impact des prétraitements, etc.). La prédiction du colmatage à l'étape de conception est un enjeu de taille lors du choix de la membrane et du prétraitement à mettre en place.

Dans le cas de notre étude, seules les données de l'usine ont permis d'évaluer le colmatage irréversible, ce dernier étant trop faible pour être mesuré en laboratoire. La réduction du colmatage total (7,5 %) de la filière OFM par rapport à la filière OMF peut être attribuée à la présence du filtre biologique en amont de la membrane et à des différences d'opération entre les deux modules (rétrolavages plus fréquents sur la filière OFM). La réduction moyenne était plus importante en laboratoire (34%) mais son effet n'a pas été reconnu comme significatif ( $p=0,27$ ). La turbidité en sortie du filtre biologique a affecté significativement le colmatage de la filière OFM et pourrait être la source de la faible réduction du colmatage par rapport à la filière OMF. L'exportation de charbon sur la membrane est une hypothèse qui pourrait expliquer ce phénomène mais nécessiterait plus ample investigation. Le colmatage physiquement irréversible des filières OMF et OFM représentait respectivement 0,4 % ( $0,17 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$ ) et 0,5 % ( $0,20 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$ ) du colmatage total. Ces ratios  $\text{UMFI}_R/\text{UMFI}_T$  sont environ 10 fois plus petits que ceux obtenus par la filtration d'une eau brute par une membrane UF (PVdF,  $d_{\text{pores}}=0,02\mu\text{m}$ ) (A. H.

Nguyen et al., 2011), ce qui témoigne d'une bonne réversibilité du colmatage obtenu en usine pilote. La moyenne des  $UMFI_R$  obtenus en usine ( $0,19 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$ ) représente seulement 0,7 % de la moyenne des  $UMFI_R$  observés dans la littérature ( $27 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$ ). On peut donc conclure que le colmatage physiquement irréversible a été efficacement diminué en usine. La différence de colmatage irréversible entre les filières OMF et OFM ne semblait pas significative, cependant le colmatage était très faible par rapport à celui observé dans la littérature. Comme la filière OMF a été suivie sur une période de temps plus courte que la filière OFM, il se peut que le colmatage physiquement irréversible obtenu soit sous-estimé. Un suivi en parallèle des deux filières sur une période plus longue permettrait d'évaluer l'impact de la biofiltration en amont de la membrane avec plus de sûreté.

Le colmatage physiquement irréversible peut être utilisé afin d'optimiser la fréquence des lavages chimiques. L'équation proposée par Nguyen et al. (2011) permet de relier l'augmentation de la PTM en fonction du volume spécifique grâce à l'équation 16:

$$\frac{\Delta P}{\Delta P_0} = 1 + UMFI \times V_s \quad \text{Eq.16}$$

Ainsi, en posant par exemple qu'un lavage chimique soit effectuer lorsque  $\Delta P / \Delta P_0 = 2$ , on peut définir le  $V_s$  (et donc le nombre de jours) entre deux lavages chimiques. En utilisant les  $UMFI_R$  obtenus pour la filière OMF et OFM ( $1,7 \times 10^{-5}$  et  $2,0 \times 10^{-5}$ , respectivement), on obtiendrait des cycles de 42 à 49 jours entre chaque lavage chimique.

### 5.3 Intégrité membranaire et ozone

Le troisième objectif de ce mémoire consistait à valider l'hypothèse d'une consommation d'ozone exercée par les fibres creuses en PES/PVP.

La perte d'intégrité membranaire observée à l'usine a pu être reproduite en laboratoire, soulignant ainsi l'impact du résiduel d'ozone en contact avec des fibres creuses en PES/PVP. Le phénomène est d'autant plus intéressant que ces membranes sont censées pouvoir résister à des concentrations maximales en ozone de 200 ppm (Farahbakhsh et al., 2004) et des Ct de 150 000 ppm h (fourni par le fabricant). Afin d'expliquer ces différences, nous avons supposé que l'ozone ne réagit pas de la même manière suivant qu'il soit en contact avec la surface des fibres creuses ou qu'il puisse accéder à l'intérieur de la membrane. D'autres tests avec des fibres



creuses broyées seraient nécessaires afin de déterminer correctement la constante de décroissance du mixte PES/PVP en présence d’ozone.

Il est donc vivement déconseillé de maintenir un résiduel d’ozone en contact avec les fibres creuses en PES/PVP. L’utilisation des membranes en céramique avec un résiduel d’ozone pourrait être un choix judicieux, le maintien d’un résiduel d’ozone en surface de ces membranes étant reconnu comme une pratique viable pour diminuer leur colmatage (J.-O. Kim, Jung, Yeom, & Aoh, 2007; Schlichter et al., 2004).

## **5.4 Impact de la qualité de l’eau sur le colmatage**

Le dernier objectif de ce mémoire était de lier le colmatage avec des paramètres physico-chimique de l’eau. Les paramètres de l’eau brute mesurés à l’usine de Repentigny (turbidité, pH, alcalinité, dureté,...) ont été comparés aux  $UMFI_T$  mesurés pour la même eau. La meilleure corrélation a été obtenue avec la turbidité (figure 34), avec notamment un coefficient de corrélation  $r^2 = 0,87$  pour la membrane UF\_Si. Les valeurs maximales des  $UMFI_T$  ont été mesurées en avril 2011, période fortement impactée par la fonte des neiges (forte turbidité, couleur prononcée). Les corrélations obtenues avec les données des deux trains de l’usine pilote étaient cependant mauvaises (figure 35), ne permettant pas de valider la turbidité comme indice de colmatage. La turbidité a pu cependant être reliée à des évènements ponctuels de colmatage important sur la filière OFM. Ce paramètre semble donc être un bon précurseur pour des évènements de colmatage importants, mais il ne peut pas prédire à lui seul la tendance du colmatage membranaire.

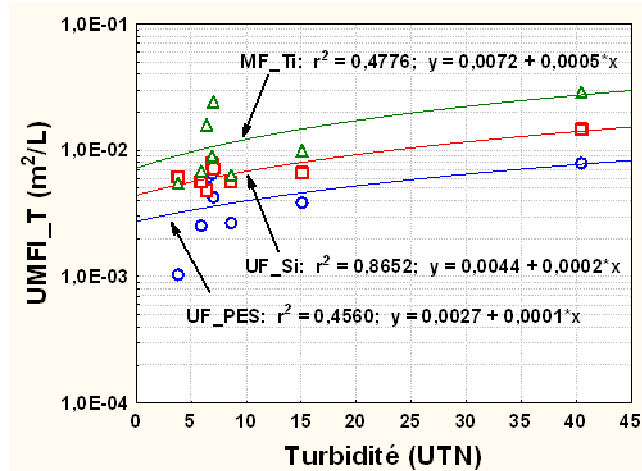


Figure 34: Corrélation entre  $UMFI_T$  et la turbidité mesurée à l'eau brute – essais en laboratoire

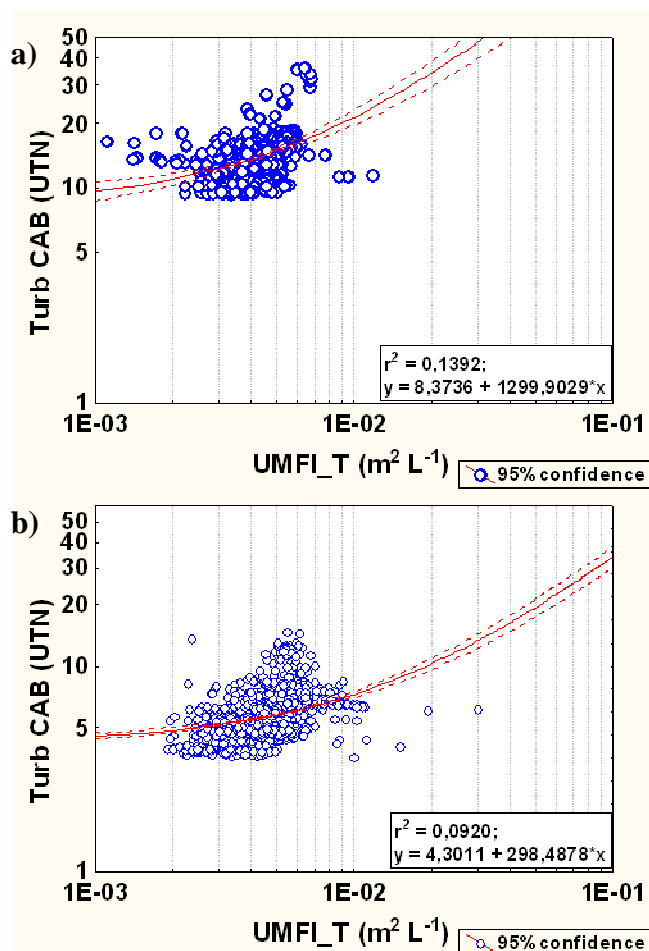


Figure 35: Corrélation entre  $UMFI_T$  et turbidité mesurée a) à l'eau brute pour le train OMF et b) après filtration CAB pour le train OFM

D'autres études (Huang et al., 2009; A. H. Nguyen et al., 2011) ont essayé de lier les UMFI aux paramètres physico-chimiques de l'eau sans y parvenir. La préozonation a montré un impact important sur le colmatage des membranes causé par la diminution des fractions hydrophobiques de la matière organique. Il serait donc intéressant de suivre l'absorbance spécifique SUVA en fonction du colmatage total sur une période plus étendue afin d'observer s'il existe une corrélation. Cet objectif reste donc inachevé et nécessiterait plus de recherche afin d'obtenir un indicateur de colmatage pouvant être facilement mis en place et mesuré en continu.

## CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

La réduction du colmatage est devenue un enjeu crucial avec le développement de la filtration membranaire pour la production d'eau potable. L'objectif principal de ce mémoire était d'étudier l'impact de l'ozonation suivi de la filtration sur CAB sur le colmatage de deux MBP en céramique (UF\_Si et MF\_Ti) et une MBP en polymère (UF\_PES). Le colmatage a été étudié avec un indice récemment développé, l'Unified Membrane Fouling Index. Comme peu de données sont disponibles dans la littérature, le premier objectif de ce mémoire était les documenter. Les UMFI observés dans la littérature ont été comparés à ceux obtenus lors d'essais en laboratoire grâce à un montage expérimental développé dans le cadre de notre recherche. Le deuxième objectif était l'étude de l'impact de l'ozonation et de la filtration CAB sur la réduction du colmatage. Le colmatage a été observé avec le montage expérimental en utilisant de l'eau prétraîtée en laboratoire et dans une usine pilote, le but étant d'observer si le montage expérimental permettait de prédire le colmatage observé en usine. La mise en évidence de la réactivité de l'ozone avec la membrane polymère (UF\_PES) s'est inscrite comme un troisième objectif de ce mémoire après l'observation de la perte d'intégrité d'un module membranaire en usine. Le dernier objectif était de relier les paramètres physico-chimiques de l'eau avec le colmatage afin de déterminer l'existence de précurseurs pouvant être facilement observables.

De ces quatre objectifs, trois ont été considérés comme atteints :

- A. **Documenter les mesures de UMFI** : les données d'UMFI obtenues en laboratoire ont été comparées à celles observées dans la littérature. Le colmatage total des membranes basse pression en eaux de surface varie sur une échelle logarithmique, entre  $10^{-4}$  et  $10^{-2} \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$ , et dépend fortement du couple eau-membrane. Les prétraitements observés sur les eaux de surface permettent de diminuer en moyenne les  $\text{UMFI}_T$  de 47 % et les  $\text{UMFI}_R$  de 56 %, ce qui justifie leur utilité. La limite de détection développée dans ce mémoire,  $\text{UMFI}_{\text{MIN}}$ , a mis en évidence l'incapacité d'étudier le colmatage irréversible ( $\text{UMFI}_R$  et  $\text{UMFI}_C$ ) avec le montage expérimental développé dans cette recherche, notamment à cause de volumes d'eau filtrée trop faibles.
- B. **Impact des prétraitements** : l'ozonation a permis de diminuer le colmatage total des trois membranes étudiées. La diminution du colmatage a été associée à l'abattement de la

fraction hydrophobique de la matière organique (acides humiques et fulviques), cependant la réduction du poids moléculaire apparent n'a pu être observée. Aucun impact significatif n'a été observé entre l'ozonation et la filtration CAB en laboratoire. L'étude du colmatage en usine pilote n'a montré qu'une légère amélioration (7,5 %) du colmatage total de la filière OFM par rapport à la filière OMF, mais aucun impact sur le colmatage physiquement irréversible. Les colmatages irréversibles observés en usine étaient cependant très faibles et auraient nécessité un suivi en parallèle des deux filières sur une période plus longue. Les  $UMFI_T$  mesurés avec le montage expérimental sous-estimaient les  $UMFI_T$  observés à l'usine d'un facteur 3. Les différences ont été attribuées à des facteurs d'échelle, des modes d'opérations et une qualité d'eau prétraitée différents de ceux en usine. Une automatisation du montage expérimental permettrait d'étudier le colmatage total et le colmatage physiquement irréversible sur un plus long terme.

- C. **Réactivité entre l'ozone et les fibres creuses en PES/PVP** : La perte d'intégrité d'un module en PES/PVP suite à l'ozonation a été reproduite en conditions contrôlées. Le maintien d'un résiduel en surface de fibres creuses en PES/PVP est donc à proscrire. Des tests complémentaires seraient à effectuer pour déterminer la constante de réaction entre l'ozone et les membranes en PES/PVP.
- D. **Précurseurs du colmatage** : Aucune corrélation n'a été obtenue entre les paramètres physico-chimiques étudiés et le colmatage des membranes. La turbidité est un paramètre associé à des cas de colmatages importants, cependant ce paramètre ne peut pas prédire à lui seul le colmatage membranaire. Le colmatage est en fait causé par des interactions complexes entre les substances présentes dans l'eau et la membrane. La préozonation a montré un impact important sur le colmatage des membranes causé par la diminution des fractions hydrophobiques de la matière organique. Il serait donc intéressant de suivre l'absorbance spécifique SUVA en fonction du colmatage total sur une période plus étendue afin d'observer s'il existe une corrélation.

En l'absence de précurseurs du colmatage facile à observer en continu, l'UMFI se présente donc comme un indice de colmatage facile à mettre en place. Le montage expérimental développé dans ce mémoire nécessiterait cependant des améliorations afin d'éviter de sous-estimer le colmatage observé en usine. Le développement d'un montage automatisé et sa comparaison avec l'usine pilote seraient une perspective logique à ce projet de recherche. Un

tel montage, s'il s'avère apte à prédire correctement le colmatage à échelle réelle, permettrait d'optimiser le colmatage eau-membrane en jouant sur différents paramètres qui n'ont pas été étudiés dans ce mémoire (flux, fréquence des rétrolavages/lavages chimiques, qualité du prétraitement).

La prédiction du colmatage à l'échelle de conception est un enjeu suffisamment important en industrie pour investir les moyens techniques et financiers dans sa recherche. L'augmentation du nombre de technologies utilisant les membranes dans le traitement des eaux en fait un domaine de recherche florissant et attractif.

## BIBLIOGRAPHIE

- American Public Health Association (APHA), & American Water Works Association (AWWA). (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater (21<sup>th</sup> Edition)*. Washington, DC, USA.
- American Water Works Association (AWWA). (1992). Committee report: Membrane Processes in Potable Water Treatment. *Journal of the American Water Works Association*, 84(1), 59-67.
- Amy, G. (2008). Fundamental understanding of organic matter fouling of membranes. *Desalination*, 231(1-3), 44-51.
- Amy, G., & Cho, J. (1999). Interactions between natural organic matter (NOM) and membranes: rejection and fouling. *Water Science and Technology*, 40(9), 131-139.
- Bacchin, P., Aimar, P., & Field, R.-W. (2006). Critical and sustainable fluxes: theory, experiments and applications. *Journal of Membrane Science*, 281(1-2), 42-69.
- Chellam, S., & Xu, W. (2006). Blocking laws analysis of dead-end constant flux microfiltration of compressible cakes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 301(1), 248-257.
- Chesneau, M., Pilard, M., Flasseur, A., & Dagois, G. (2002). Brevet américain Patent No. US 0172637 A1
- Cho, J., Amy, G., & Pellegrino, J. (1999). Membrane filtration of natural organic matter: initial comparison of rejection and flux decline characteristics with ultrafiltration and nanofiltration membranes. *Water Research*, 33(11), 2517-2526.
- Clark, M.-M. (1998). Committee report: Membrane Processes. *Journal of the American Water Works Association*, 90(6), 91-105.
- Farahbakhsh, K., Svrcek, C., Guest, R.-K., & Smith, D.-W. (2004). A review of the impact of chemical pretreatment on low-pressure water treatment membranes. *Environmental Engineering and Science*, 3(4), 237-253.
- Hallé, C., Huck, P.-M., Peldszus, S., Haberkamp, J., & Jekel, M. (2009). Assessing the performance of biological filtration as pretreatment to low pressure membranes for drinking water. *Environmental Science and Technology*, 43(10), 3878-3884.
- Hashino, M., Mori, Y., Fujii, Y., Motoyama, N., Kadokawa, N., Hoshikawa, H., Nishijima, W. & Okada, M. (2000). Pilot plant evaluation of an ozone-microfiltration system for drinking water treatment. *Water Science and Technology*, 41(10-11), 17-23.
- Hermia, J. (1982). Constant pressure blocking filtration laws - Application to power-law non-Newtonian fluids. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 60(3), 183-187.
- Hoigne, J., & Bader, H. (1979). Ozonation of water: selectivity and rate of oxidation of solutes. *Ozone: Science and Engineering*, 1(1), 73-85.
- Hoigné, J., & Bader, H. (1983). Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water II: dissociation organic compounds. *Water Research*, 17(2), 185-194.

- Howe, K.-J., & Clark, M.-M. (2002). Fouling of microfiltration and ultrafiltration membranes by natural waters. *Environmental Science and Technology*, 36(16), 3571-3576.
- Hu, H., Katsnelson, I., & Wu, X. (1993). United States Patent Patent No. 5178765.
- Huang, H., Lee, N.-H., Young, T., Gary, A., Lozier, J.-C., & Jacangelo, J.-G. (2007). Natural organic matter fouling of low-pressure, hollow-fiber membranes: effects of NOM source and hydrodynamic conditions. *Water Research*, 41(17), 3823-3832.
- Huang, H., Young, T.-A., & Jacangelo, J.-G. (2008). Unified membrane fouling index for low pressure membrane filtration of natural waters: principles and methodology. *Environmental Science and Technology*, 42(3), 714-720.
- Huang, H., Young, T., & Jacangelo, J.-G. (2009). Novel approach for the analysis of bench-scale, low pressure membrane fouling in water treatment. *Journal of Membrane Science*, 334(1-2), 1-8.
- Huck, P.-M., & Sozanski, M.-M. (2008). Biological filtration for membrane pre-treatment and other applications: towards the development of a practically-oriented performance parameter. *Water Supply: Research and Technology-Aqua*, 57(4), 203-224.
- Jones, K.-L., & O'Melia, C.-R. (2001). Ultrafiltration of protein and humic substances: effect of solution chemistry on fouling and flux decline. *Journal of Membrane Science*, 193(2), 163-173.
- Katsoufidou, K., Yiantisios, S.-G., & Karabelas, A.-J. (2005). A study of ultrafiltration membrane fouling by humic acids and flux recovery by backwashing: experiments and modeling. *Journal of Membrane Science*, 266(1-2), 40-50.
- Kim, H.-A., Choi, J.-H., & Takizawa, S. (2007). Comparison of initial filtration resistance by pretreatment processes in the nanofiltration for drinking water treatment. *Separation and Purification Technology*, 56(3), 354-362.
- Kim, J.-O., Jung, J.-T., Yeom, I.-T., & Aoh, G.-H. (2007). Effect of fouling reduction by ozone backwashing in a microfiltration system with advanced new membrane material. *Desalination*, 202(1-3), 361-368.
- Kim, K.-Y., Kim, H.-S., Kim, J., Nam, J.-W., Kim, J.-M., & Son, S. (2009). A hybrid microfiltration-granular activated carbon system for water purification and wastewater reclamation/reuse. *Desalination*, 243(1-3), 132-144.
- Kimura, K., Hane, Y., Watanabe, Y., Amy, G., & Ohkuma, N. (2004). Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water. *Water Research*, 38(14-15), 3431-3441.
- Lee, N.-H., Amy, G., & Croué, J.-P. (2006). Low-pressure membrane (MF/UF) fouling associated with allochthonous versus autochthonous natural organic matter. *Water Research*, 40(12), 2357-2368.
- Lee, S., Jang, N., & Watanabe, Y. (2004). Effect of residual ozone on membrane fouling reduction in ozone resisting microfiltration (MF) membrane system. *Water Science and Technology*, 50(12), 287-292.
- Li, W., Xu, J., Lu, J., Zhao, Y., Sun, X., & Dong, B. (2010). The effect of preoxidation on ultrafiltration performance in drinking water treatment.(Vol. 1251, pp. 117).



- Lin, Y.-H., & Hsien, H.-J. (2011). Characteristics transformation of humic acid during ozonation and biofiltration treatment processes. *Water Environment Research*, 83(5), 450-460.
- Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs du Québec (MDDEP). (2006). *Guide de conception des installations de protection d'eau potable (Volume 1)*. Gouvernement du Québec. <http://www.mddep.gouv.qc.ca/eau/potable/guide/documents/volume1.pdf>
- Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs du Québec (MDDEP). (2011). *Procédure d'analyse des technologies de traitement en eau potable*. Gouvernement du Québec <http://www.mddep.gouv.qc.ca/eau/potable/guide/fiches.htm>
- Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs du Québec (MDDEP). (2005). *Règlement sur la qualité de l'eau potable*. Gouvernement du Québec. [http://www2.publicationsduquebec.gouv.qc.ca/dynamicSearch/telecharge.php?type=2&file=/Q\\_2/Q2R18\\_1\\_1.htm](http://www2.publicationsduquebec.gouv.qc.ca/dynamicSearch/telecharge.php?type=2&file=/Q_2/Q2R18_1_1.htm)
- Montgomery Watson Harza (MWH). (2005). *Water treatment: principles and design (Second Edition)*. Hoboken, New Jersey, USA, John Wiley and Sons Inc.
- Mori, Y., Oota, T., Hashino, M., Takamura, M., & Fujii, Y. (1998). Ozone-microfiltration system. *Desalination*, 117(1-3), 211-218.
- Mousa, H.-A. (2007). Investigation of UF membranes fouling by humic acid. *Desalination*, 217(1-3), 38-51.
- Nguyen, A.-H., Tobiasson, J.-E., & Howe, K.-J. (2011). Fouling indices for low pressure hollow fiber membrane performance assessment. *Water research*, 45(8), 2627-2637.
- Nguyen, S.-T., & Roddick, F.-A. (2010). Effects of ozonation and biological activated carbon filtration on membrane fouling in ultrafiltration of an activated sludge effluent. *Journal of Membrane Science*, 363(1-2), 271-277.
- Nguyen, S.-T., Roddick, F.-A., & Harris, J.-L. (2010). Membrane foulants and fouling mechanisms in microfiltration and ultrafiltration of an activated sludge effluent. *Water Science and Technology*, 62(9), 1975-1983.
- Nishijima, W., & Okada, M. (1998). Particle separation as a pretreatment of an advanced drinking water treatment process by ozonation and biological activated carbon. *Water Science and Technology*, 37(10), 117-124.
- Ohlenbusch, G., Hesse, S., & Frimmel, F.-H. (1998). Effects of ozone treatment on the soil organic matter on contaminated sites. *Chemosphere*, 37(8), 1557-1569.
- Osterhus, S., Azrague, K., Leiknes, T., & Odegaard, H. (2007). Membrane filtration for particles removal after ozonation-biofiltration. *Water Science and Technology*, 56(10), 101-108.
- Schlichter, B., Mavrov, V., & Chmiel, H. (2004). Study of a hybrid process combining ozonation and microfiltration/ultrafiltration for drinking water production from surface water. *Desalination*, 168(1-3), 307-317.
- Schrotter, J.-C., & Bozkaya-Schrotter, B. (2010). Current and emerging membrane processes for water treatment. In K. V. Peinemann & S. Pereira-Nunes (dir.), *Membranes Technology*. (Vol. 4, pp. 53-91). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

- Song, Y., Dong, B., Gao, N., & Xia, S. (2010). Huangpu River water treatment by microfiltration with ozone pretreatment. *Desalination*, 250(1), 71-75.
- Sutskover-Gutman, I., Hasson, D., & Semiat, R. (2010). Humic substances fouling in ultrafiltration processes. *Desalination*, 261(3), 218-231.
- Tsujimoto, W., Kimura, H., Izu, T., & Irie, T. (1998). Membrane filtration and pre-treatment by GAC. *Desalination*, 119(1-3), 323-326.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). (2003). *Membrane Filtration Guidance Manual*. (EPA-815-D-03-008).
- van der Hoek, J- P., Hofman, J.-A.-M.-H., & Graveland, A. (2000). Benefits of ozone-activated carbon filtration in integrated treatment processes, including membrane systems. *Water Supply: Research and Technology Aqua*, 49(6), 341-356.
- van der Kooij, D., Hijnen, W.-A.-M., & Kruithof, J.-C. (1989). The effects of ozonation, biological filtration and distribution on the concentration of easily assimilable organic carbon (AOC) in drinking water. *Ozone: Science and Engineering*, 11(3), 297-311.
- von Gunten, U. (2003). Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*, 37(7), 1443-1467.
- Wang, X., Wang, L., Liu, Y., & Duan, W. (2007). Ozonation pretreatment for ultrafiltration of the secondary effluent. *Journal of Membrane Science*, 287(2), 187-191.
- Xiong, S. (2005). *Investigation of low-pressure membranes at the Brantford water treatment plant*. Master's Thesis, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada.
- Yamamura, H., Kimura, K., & Watanabe, Y. (2007). Mechanism involved in the evolution of physically irreversible fouling in microfiltration and ultrafiltration membranes used for drinking water treatment. *Environmental Science and Technology*, 41(19), 6789-6794.
- You, S.-H., Tseng, D.-H., & Hsu, W.-C. (2007). Effect and mechanism of ultrafiltration membrane fouling removal by ozonation. *Desalination*, 202(1-3), 224-230.
- Yuan, W., & Zydney, A.-L. (1999). Humic acid fouling during microfiltration. *Journal of Membrane Science*, 157(1), 1-12.
- Zularisam, A.-W., Ismail, A.-F., & Salim, R. (2006). Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment - a review. *Desalination*, 194(1-3), 211-231.

## ANNEXES

### **ARTICLE: VARIABILITY AND LIMITS OF THE UNIFIED MEMBRANE FOULING INDEX: APPLICATION TO THE REDUCTION OF LOW-PRESSURE MEMBRANE FOULING BY OZONATION AND BIOFILTRATION**

**Noam Geismar<sup>a</sup>, Pierre R. Bérubé<sup>b</sup>, Benoît Barbeau<sup>a</sup>**

a: Industrial-NSERC Chair in Drinking Water, École Polytechnique de Montréal, Département des Génies Civil, Géologique et des Mines, CP 6079, succ. Centre-Ville, Montréal, QC, Canada H3C 3A7

b: Department of Civil Engineering, The University of British Columbia, Vancouver, BC, Canada V6T 1Z4

#### **Abstract**

The impacts of ozone ( $0\text{--}8\text{ mg O}_3\text{ L}^{-1}$ ) and filtration with biological activated carbon (BAC) on membrane fouling by surface waters were investigated using three low-pressure membranes (two ceramics - UF or MF - and one polymeric - UF). The Unified Membrane Fouling Index (UMFI) was used to quantify the reversibility and irreversibility of membrane fouling. Minimum UMFI ( $\text{UMFI}_{\text{MIN}}$ ) were calculated and repeatability assays were performed in order to evaluate the analytical detection limit and the precision of the method, respectively. The lowest ozone dose tested ( $1\text{ mg O}_3\text{ L}^{-1}$ ) significantly reduced the total and hydraulically irreversible fouling for all membranes. Further increasing the dose led to minor or no improvement, except for the ceramic MF membrane. Although biofiltration reduced the average DOC and turbidity by 25 % and 50 %, respectively, no significant fouling reduction was observed. The results indicate that irreversible fouling measurements are highly variable and most of the time below the analytical detection limit  $\text{UMFI}_{\text{MIN}}$ . Therefore, the UMFI procedure should not be used to evaluate irreversible fouling.

#### **Introduction**

Fouling has been recognized as the main challenge to the expansion of membrane filtration in the water purification industry (Clark, 1998). Over the last decade, fouling during low pressure

membrane filtration of surface waters has been extensively investigated. Natural organic matter (NOM) has been acknowledged to be the most important contributor to fouling for these types of waters. However, the exact mechanisms responsible for fouling remain poorly understood and are both source-water and membrane material dependent (Zularisam et al., 2006).

Pretreatment can reduce the extent of fouling. Of the numerous potential pretreatment alternatives, oxidation and biofiltration have been shown to be promising methods to improve membrane permeability (S. Lee, Jang, & Watanabe, 2004; Mori et al., 1998; Song, Dong, Gao, & Xia, 2010; You, Tseng, & Hsu, 2007). Ozonation reduces NOM molecular weight (MW) and hydrophobicity, typically leading to fouling reduction (Wang, Wang, Liu, & Duan, 2007). Biological activated carbon (BAC) filtration reduces the concentrations of biopolymers, a key component of NOM that contributes to membrane fouling (Hallé et al., 2009; K.-Y. Kim et al., 2009; Tsujimoto, Kimura, Izu, & Irie, 1998). Integrated systems using ozone followed by BAC filtration as a mean to control biodegradable organic material (van der Hoek, Hofman, & Graveland, 2000) and further reduce membrane fouling (Nishijima & Okada, 1998) have been successfully implemented.

Recently, the Unified Membrane Fouling Index (UMFI) was developed to quantitatively compare membrane fouling for a given type of water regardless of the membrane operational conditions (Huang et al., 2007; Huang et al., 2008). It has been suggested that the UMFI can differentiate hydraulically and chemically reversible fouling from irreversible fouling (A. H. Nguyen et al., 2011). Huang et al.(2009) attributed the variability of fouling to the combination of water and membrane properties. It was noted that irreversible fouling evaluations using UMFI presented a higher variability. According to Nguyen et al.(A. H. Nguyen et al., 2011), total fouling (irreversible + reversible) is influenced by the type of membrane, hydraulically irreversible fouling by both the type of membrane and the source water characteristics and chemically irreversible fouling only by the source waters characteristics. However, the detection limit of UMFI and the precision have never been addressed. This may explain the variability in reported irreversible fouling measurements using the UMFI. In addition, no study has evaluated the impact of ozone and biological filtration of surface waters using the UMFI concept.

The main objective of the present study was to assess the impact of ozonation and BAC filtration on the reduction of fouling. Fouling was evaluated using UMFI assays for three different

membrane materials (polymeric and ceramic) and for types (ultrafiltration and microfiltration). In addition, this work presents an evaluation of the detection limit of the UMFI assays.

## **Materials and methods**

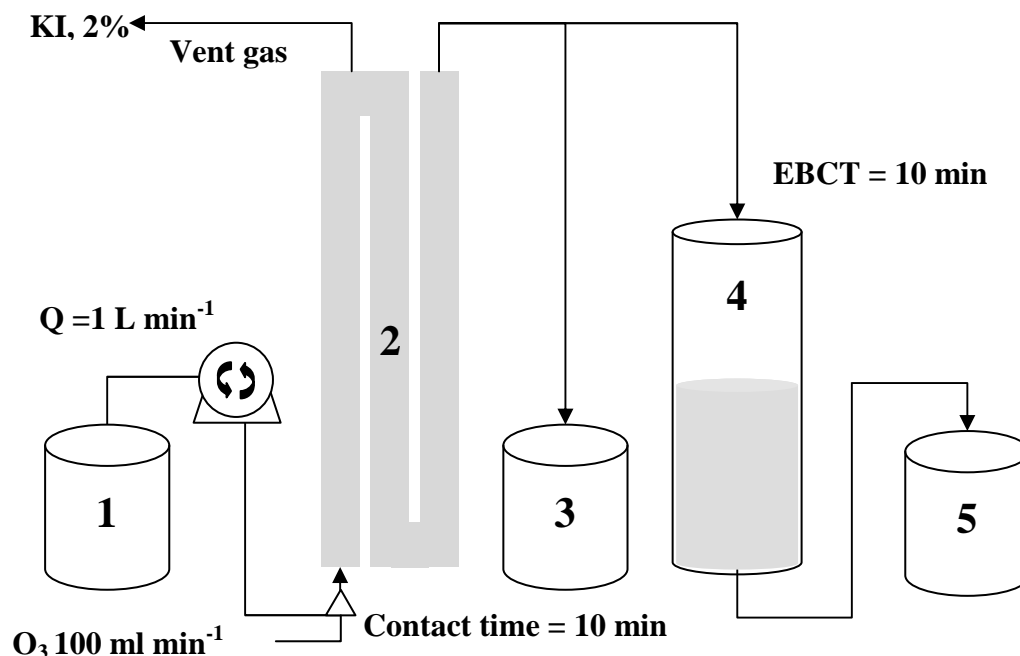
### **Raw water characteristics and pretreatment conditions**

The project was conducted using raw waters from L'Assomption River (Repentigny, Qc, Can), a source water highly impacted by agricultural activities. The raw water had a significant TOC ( $4.6 - 7.0 \text{ mg C L}^{-1}$ ), variable turbidity and contained traces of iron and manganese ( $0 - 150 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ).

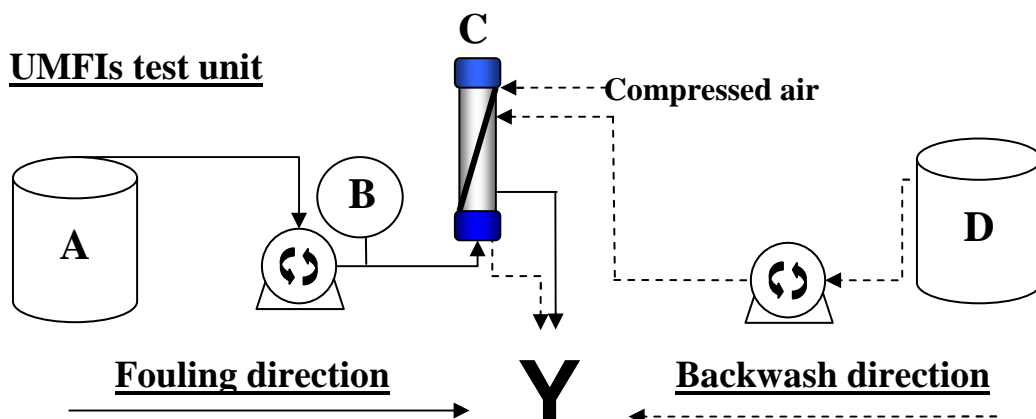
Seven raw water samples (600 L) were collected from January to July 2011. Samples were warmed to room temperature 24 hours prior to use for each of the fouling experiments. A volume of 200 L was used for direct filtration assays (without any pre-treatment). The remaining 400 L were divided into two batches of 200 L which were ozonated at two different doses.

The impact of adding a BAC filter after pre-ozonation and prior to membrane filtration was tested on two occasions in July. Raw waters (600 L) were collected onsite and used to feed a lab-scale pilot unit (figure 36). Influent waters ( $Q = 1 \text{ L min}^{-1}$ ) were ozonated at variable doses in a serpentine contactor with an hydraulic retention time (HRT) of 10 min. Ozone transfer took place in a vertical column designed to achieve  $> 90\%$  ozone transfer. Ozone doses presented in the discussion that follows refers to transferred doses (*i.e.*, corrected for ozone in the off-gas). For the range of transferred ozone doses investigated ( $0 - 8 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$ ), no dissolved ozone residuals were measured at the end of the contactor. Ozonated waters were gravity fed to a BAC (Picabiol<sup>TM</sup>, wood-base,  $D_{10} = 0.85 \text{ mm}$ ) filter, which had an empty bed contact time of 11 min (velocity =  $7.4 \text{ m h}^{-1}$ ). The BAC media (exhausted in adsorption) was collected from a full-scale industrial filter 24 hours before the assays, backwashed with unchlorinated waters following its placement in the pilot filter and operated at  $0.4 \text{ m h}^{-1}$  for 15 hours before sampling. After the increase in flowrate, BAC filtrate was monitored to insure that the filter produced stable water in terms of turbidity. Treated water samples were stored at  $4^\circ\text{C}$  in the dark for a maximum of two days before being used to perform UMFI tests.

### Pre-treatment units



### UMFIs test unit



(Top): 1. Raw water; 2. Ozone contactors (10 min contact time); 3. Ozonated water; 4. BAC filter (EBCT = 10 min); 5. BAC filtrate. Water samples were then used as feed water for membrane

Figure 36: Pre-treatment units for ozonation and BAC filtration of raw water

### **UMFI methodology**

Three commercial membranes were tested. Table 5 summarizes their characteristics and their operating conditions. A clean-in-place (CIP) procedure was performed for each membranes before their first use. DOC measurements of the backwashed water were performed to ensure

complete removal of storage solution. All membranes were operated in the dead-end, inside-out configuration. Membranes were operated at a typical commercial flux which is membrane-dependent. When not in use, the membranes were stored in a 0.2 % NaHSO<sub>3</sub> solution.

Tableau 6: Membranes characteristics and operating conditions

Membrane type	Polymeric	Ceramic	
Suppliers	X-flow (NORIT, ND)	CERAMEM (Veolia Water, FR)	
Name	UF_PES	UF_Si	MF_Ti
Materials	Polyethersulfone and polyvinylpyrrolidone	Silicon carbide	Titanium dioxide
Nominal pore size <sup>1</sup> (μm)	0.025	0.005	0.1
Membrane area (m <sup>2</sup> )	0.04	0.13	0.13
Permeate flux (LMH)	50	100	200
Backwash	1) Forward flush : DI water (50 lmh) + air (0.03 Nm <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> ) for 30s 2) Backwash : DI water (200 Lmh) for 30s	1) Backwash : DI water (200 lmh) for 1min 2) Compressed air at 620 kPa for 5s	1) Backwash : DI water (400 lmh) for 1min 2) Compressed air at 620 kPa for 5s
Clean-in-place	1) 1L of NaOCl 0.2% at pH 12 (NaOH 20%), soaked for 5min 2) 1L of HCl 1%,	1) Citric acid 0.5%, circulated in close loop for 30min 2) DI water at pH 12 (NaOH 20%) and Alconox® 0.01%, circulated in close loop for 30min 3) NaOCl 0.5% at pH 12 (NaOH) and Alconox ® 0.1%, circulated in close loop for 45min	
Storage	Sodium bisulfite 0.2%, refreshed every month		

1: According to the membrane suppliers

Before each UMFI assay, the modules were rinsed with DI water in order to remove the 0.2 % NaHSO<sub>3</sub> storage solution. Waters to be tested were brought at room temperature and fed to the module using a peristaltic pump (Masterflex, Cole Parmer). Transmembrane pressure (PX 409-USB, Omega) and temperature (UTC-USB, Omega) were monitored continuously during the test. The UMFI assay was conducted until a specific volume of 200 L m<sup>-2</sup> was reached or a minimum filtration time of two hours. At this point, backwash and CIP procedures were performed according to the manufacturers' recommendations. Backwash and CIP procedures are described in detail in Table 6.

## UMFI calculations

The UMFI model (Huang et al., 2008) was used to evaluate fouling. UMFI is expressed in m<sup>2</sup> L<sup>-1</sup> and is derived from Eq. 11.

$$\frac{1}{J_s} = 1 + (UMFI) \times V_s \quad \text{Eq. 11}$$

Where  $J'_s$  is the normalized specific flux (unitless), UMFI is an estimate of the extent of fouling ( $\text{m}^2 \text{L}^{-1}$ ) and  $V_s$  ( $\text{L m}^{-2}$ ) is the specific permeate volume. Total fouling ( $\text{UMFI}_T$ ) was calculated by using data from the entire filtration cycle. Using the procedure described in greater details by Huang et al. (2008), hydraulically irreversible fouling index ( $\text{UMFI}_R$ ) and chemically irreversible fouling index ( $\text{UMFI}_C$ ) were also calculated using data collected after the hydraulic backwash and after the CIP procedure, respectively. Consequently, total fouling ( $\text{UMFI}_T$ ) was fractionated in reversible and irreversible fouling as described in Eq. 12.

$$\underbrace{\text{UMFI}_T}_{\text{Total}} = \underbrace{\text{UMFI}_T - \text{UMFI}_R}_{\text{UMFI}_{HR}: \text{Hydraulically reversible}} + \underbrace{\text{UMFI}_R - \text{UMFI}_C}_{\text{UMFI}_{CR}: \text{Chemically reversible}} + \underbrace{\text{UMFI}_C}_{\text{Chemically irreversible}} \quad \text{Eq. 12}$$

### UMFI analytical detection limit

The UMFI is a fairly new concept and, consequently, no information has yet been provided on the method detection limit (MDL). The concept of Method Detection Limit, as defined in Standard Methods (American Public Health Association (APHA) & American Water Works Association (AWWA), 2005), is not directly applicable to the UMFI as it would require performing in parallel seven UMFI assays using standardized water with respect to fouling. Alternatively, it was decided to derive the minimum detectable UMFI (termed  $\text{UMFI}_{\text{MIN}}$ ) analytically using the precision of the analytical equipment needed to perform this assay. The  $\text{UMFI}_{\text{MIN}}$  corresponds to the smallest permeability loss that can be detected with the experimental set-up. This value can be calculated using Eq. 13.

$$\text{UMFI}_{\text{MIN}} = \frac{\frac{J_{s0}}{J_{s0} - \Delta J_{s0}} - 1}{V_s} \quad \text{Eq. 13}$$

Where  $J_{s0}$  is the initial specific flux ( $\text{Lmh bar}^{-1}$ ),  $\Delta J_{s0}$ , the loss in specific flux ( $\text{Lmh bar}^{-1}$ ) and  $V_s$ , the specific volume filtered ( $\text{L m}^{-2}$ ). It can be noted that the  $\text{UMFI}_{\text{MIN}}$  is influenced by membrane permeability and the cumulative permeate volume filtered. The  $\text{UMFI}_{\text{MIN}}$  will therefore vary



from one membrane type to another and will also be lower for longer assays due to the expected increased in specific volume. The  $UMFI_{MIN}$  was calculated using data from fouling assays using DI water.

The value of  $\Delta J_{So}$  was derived using the law of propagation of errors as presented in equation 14.

The specific flux ( $J_{So}$ ) can be calculated using equation 15

$$\Delta J_{So} = J_{So} \times \sqrt{\left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta S}{S}\right)^2 + \left(\frac{\Delta P_o}{P_o}\right)^2} \quad \text{Eq. 14}$$

$$J_{So} = \frac{J_o}{P_o} = \frac{Q}{S \times P_o} = \frac{V}{t \times S \times P_o} \quad \text{Eq. 15}$$

## Repeatability of the UMFI

The  $UMFI_{MIN}$  is the lowest value that can be detected using a given experimental set-up. However, this does not provide information on the experimental variability inherent to any laboratory procedure. For each membrane material, the precision of the method was evaluated by performing six replicate UMFI assays using the same water. The specific permeate volume of each replicate was  $100 \text{ L m}^{-2}$ . The repeatability of the methodology (i.e. precision) was defined by the coefficient of variation ( $cv$ ) which is equal to the standard deviation/arithmetic mean (expressed in %). As UMFI assays are rarely run in duplicate due to the volume of water needed for the procedure, knowing the precision of the method will help deciding if differences in UMFI following various pre-treatment conditions are statistically significant or not.

## Water Quality Analysis

### General characterization

Turbidity, pH, UV absorbance ( $UVA_{254}$ ) and DOC were measured using, respectively, a Hach 2100N Turbidimeter, a Fisher Scientific AB15 pH-meter, a Cary 100 Scan spectrophotometer and a Sievers 5310C TOC analyzer. Gas-phase ozone measurements were performed according to Standard Methods 2350E while dissolved ozone analysis were done according to Standard Methods 4500  $O_3$  B (American Public Health Association (APHA) & American Water Works

Association (AWWA), 2005). Particle counts were measured using a dynamic particle analyser (DPA 4100, Brightwell Technologies Inc.).

### **Apparent Molecular weight distribution (AMWD)**

AMWD were determined using high performance, size exclusion liquid chromatography (HPLC-SEC). HPLC-SEC analyses were performed on a Waters2695 Separation Module HPLC system equipped with a Waters 2998 Photodiode Array Detector set at 260 nm. The carrier ( $0.7 \text{ mL min}^{-1}$ ) solvent consisted of 0.02 M phosphate buffer (Laboratory grade, Fisher Scientific), at pH 6.8 and adjusted with sodium chloride (Certified A.C.S, Fisher Scientific) to yield a final ionic strength of 0.1 M. AMW was correlated to the retention time by performing a calibration curve with Polystyrene Sulfonate Standards (American Polymer Standards Corporation) with defined molecular weights of 1100, 4000, 5000 and 7000.

## **Results and Discussion**

### **UMFI Variability**

Three sources of variability were investigated: experimental variability (method repeatability), seasonal variability of the source water and the impact of membrane materials.

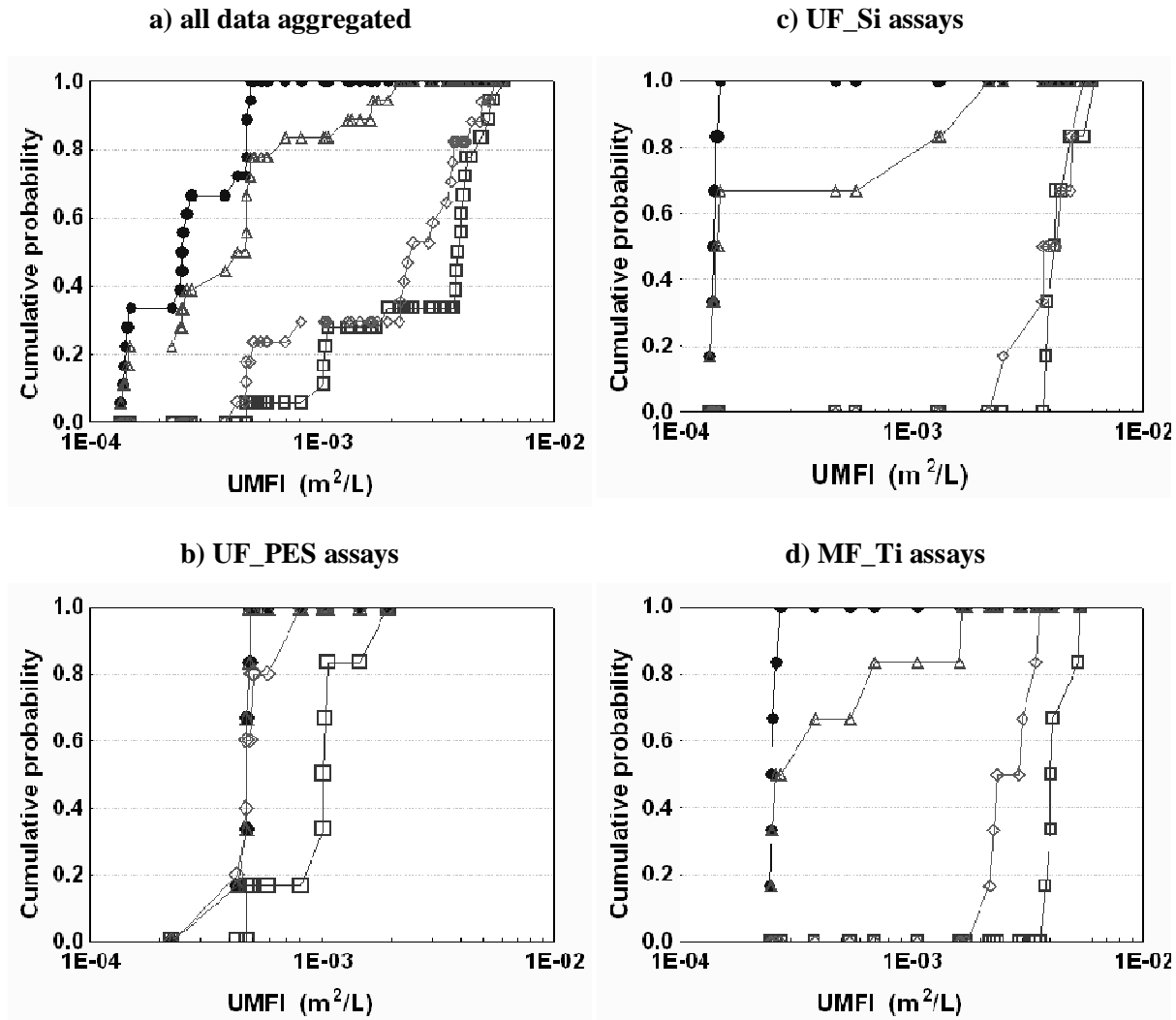
### **UMFI<sub>MIN</sub> and Repeatability**

Repeatability tests were performed over 72 h using a unique batch of water. For each type of fouling, cumulative frequency distributions of the 18 experiments (6 replicates for each three membranes) are plotted on figure 37 for all data (figure 37a) and each individual membrane type (figure 37b-d). The total, hydraulically irreversible and chemically irreversible fouling are considered in the analysis. The UMFI<sub>MIN</sub> derived from assays on DI waters are included as a reference. For a given membrane, the UMFI<sub>MIN</sub> could be precisely measured (i.e. exhibited a low  $cv$ ). The variability in the UMFI<sub>MIN</sub> that was observed (4-5 %) was attributed to minor variations in permeate flux (1 %), and initial TMP (4-7 %). According to Standard Methods (1030 C) (American Public Health Association (APHA) & American Water Works Association (AWWA), 2005), a method detection limit can be calculated using the standard deviation and a 99% confidence level. As expected, the MDL calculated using this approach yields values three to fifteen times higher than the UMFI<sub>MIN</sub> depending on the membrane type. This is consistent with

Standard Methods statement that the MDL is approximately four times the instrument detection level (IDL).

The cumulative distribution for each membrane demonstrated distinct trends when comparing the ceramic and polymeric membranes. As presented in figure 37b, the polymeric membranes (UF\_PES) had the lowest precision (i.e. the highest  $cv$ ) for the total fouling ( $UMFI_T$  with a  $cv$  of 43 %) and the hydraulically irreversible fouling ( $UMFI_R$  with a  $cv$  of 113 %). The majority of the hydraulically and chemically irreversible fouling were actually below  $UMFI_{MIN}$ , suggesting that no irreversible fouling could be detected during the tests. On the other hand, fouling index estimates for both the ceramic membranes were more precise (figure 37c&d). For both ceramic membranes, the precision of the total fouling and the hydraulically irreversible fouling were 16-19 % and 23-27 %, respectively. Most of the chemically irreversible fouling for the ceramic membranes were below their  $UMFI_{MIN}$ . A paired t-test indicated that for both ceramic membranes the chemically irreversible fouling was not statistically different than the  $UMFI_{MIN}$  ( $p < 0.05$ ).

The greater precision obtained with ceramic membranes than for the polymeric membrane is most likely a consequence of their higher operating fluxes for the ceramic membrane, as the extent of fouling is positively correlated to the permeate flux. The  $UMFI_T$  monitored for the polymeric membrane (UF\_PES) were on average two times greater than their  $UMFI_{MIN}$ , while it was 32 greater for the UF ceramic membrane (UF\_Si) and 17 greater for the MF ceramic membrane (MF\_Ti). The precision of the  $UMFI$  for the polymeric membranes could be improved by increasing specific volume filtered.



Cumulative probability distribution of UMFI for 6 replicates performed on the same raw water (or DI water in the case of  $\text{UMFI}_{\text{MIN}}$ ).  $\text{UMFI}_{\text{MIN}}$  (closed circles),  $\text{UMFI}_{\text{T}}$  (open squares),  $\text{UMFI}_{\text{R}}$  (open diamonds) and  $\text{UMFI}_{\text{C}}$  (open triangle)

Figure 37: Repeatability assays

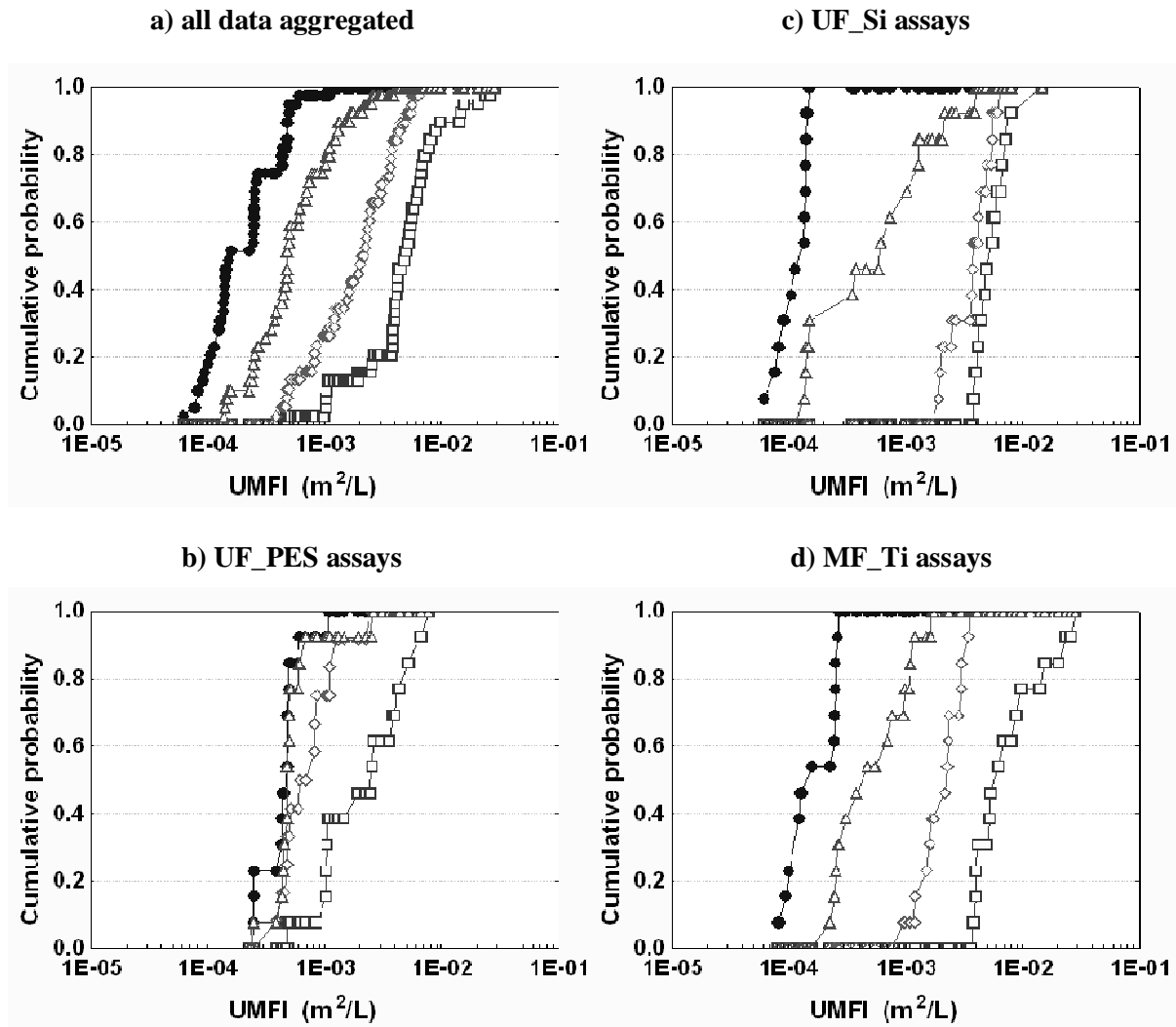
Results of the present study suggest that measuring irreversible fouling in a single filtration cycle is not relevant. As suggested by Nguyen et al. (2011) (A. H. Nguyen et al., 2011), irreversible fouling should be studied in multiple cycle filtrations and over at least a few days for a good assessment of long-term membrane performance. However, this would require a larger volume of

water and automation of the filtration cycles, two constraints which are not compatible with a laboratory procedure but which can be done at pilot-scale.

### **Seasonal fluctuations**

Seasonal variability was investigated by computing values of  $UMFI_{MIN}$ ,  $UMFI_T$ ,  $UMFI_R$  and  $UMFI_C$  on raw waters collected at different times of the year. For each type of fouling, cumulative probability frequency distributions of the 39 assays (three membranes  $\times$  13 raw waters) are plotted in figure 38 for all data (figure 38a) and each individual membrane type (figure 38b-d).

UMFI measurements varied over several orders of magnitude at different times of the year (figure 38a):  $5E-4$  to  $3E-2$   $m^2 L^{-1}$  for  $UMFI_T$ ,  $4E-4$  to  $7E-3$   $m^2 L^{-1}$  for  $UMFI_R$  and  $1E-4$  to  $4E-3$   $m^2 L^{-1}$  for  $UMFI_C$ . The MF ceramic membrane (MF\_Ti) was the most affected by seasonal variations of water quality ( $UMFIT$  with a cv of 82 %), which could be explained by its higher filtration flux (200 l/h). Although improved UMFI measurements are obtained using a higher flux, the later may also increase fouling variability (Chellam & Xu, 2006). The UF polymeric membrane (UF\_PES,  $UMFIT$  with a cv of 67 %) and the UF ceramic membrane (UF\_Si,  $UMFIT$  with a cv of 48 %) were less affected by seasonal variations of water quality.



Cumulative probability distribution of UMFI in raw waters. UMFI<sub>MIN</sub> (closed circles), UMFI<sub>T</sub> (open squares), UMFI<sub>R</sub> (open diamond) and UMFI<sub>C</sub> (open triangle).

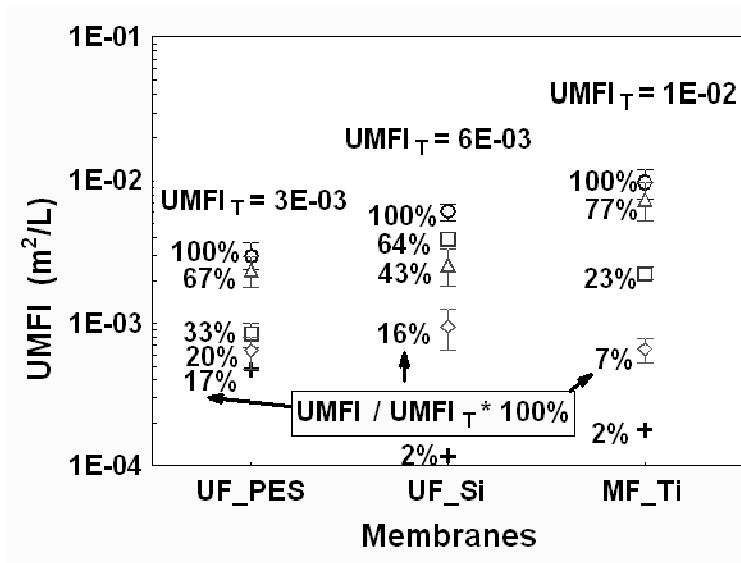
Figure 38: Seasonal variability

Among the water quality characteristics recorded by the water utility, the turbidity (cv = 114%, max=87 NTU) and the true color (cv = 86%, max=157 CU) had the highest variability. Their highest values were observed during the snowmelt period (April). This period also corresponded to the highest fouling event for all three membranes. Compared to a stable winter condition (March as a reference, p=0,125), total fouling (UMFI<sub>T</sub>) during that period increased by 209%, 164% and 319% for the polymeric membrane (UF\_PES), the UF ceramic membrane (UF\_Si) and

the MF ceramic membrane (MF\_Ti), respectively. This observation showed that precaution must be taken when measuring fouling potential of raw waters.

### **Impact of membrane materials**

For the same set of data as that used for the analysis of seasonal variations (13 raw water samples), average fouling index estimates, grouped by type of UMFI and membrane, are provided in figure 39. The polymeric membrane (UF\_PES, 50 l/h) had the lowest  $UMFI_T$ , and most of its fouling was reversible ( $UMFI_{HR} / UMFI_T$ ,  $UMFI_R / UMFI_T$  and  $UMFI_C / UMFI_T$  of 67 %, 33 % and 20 % respectively). The UF ceramic membrane (UF\_Si, 100 l/h) had a higher  $UMFI_T$ , and most of the fouling was hydraulically irreversible ( $UMFI_{HR} / UMFI_T$ ,  $UMFI_R / UMFI_T$  and  $UMFI_C / UMFI_T$  of 43 %, 64 % and 16%). The MF ceramic membrane (MF\_Ti, 200 l/h) had the highest  $UMFI_T$ , and most of the fouling was reversible ( $UMFI_{HR} / UMFI_T$ ,  $UMFI_R / UMFI_T$  and  $UMFI_C / UMFI_T$  of 77 %, 23 % and 7 %). From this dataset, the  $UMFI_T$  appears dependent on the operating flux. This finding is consistent with that of Huang et al. (2009). According to their analysis, permeate and backwash fluxes influenced the extent of total and hydraulically irreversible fouling. This observation might also explain the higher reversible fouling observed on MF\_Ti as opposed to UF\_Si. The former was operated at a higher backwash flux than UF\_Si (400 vs 200 l/h). Further research would be needed to evaluate the impact of membrane chemistry, hydrodynamic condition and membrane pore size on irreversible fouling of ceramic membranes.



UMFIT (circles) = reference = 100%, UMFI<sub>T</sub> (squares), UMFI<sub>R</sub> (diamonds), UMFI<sub>T-R</sub> (triangles) and UMFI<sub>MIN</sub> (cross). Values obtained in 39 fouling experiments of 13 raw waters. Whiskers represent standard errors.

Figure 39: Impact of membrane materials on fouling fractions:

### Fouling reduction by pre-treatments

Ozone dose between 0 and 8 mg O<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> were investigated from January to July, 2011. On two occasions in July, a pre-treatment consisting of a pre-ozonation (5 mg O<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>) followed by BAC filter was studied..

#### Water characteristics

The characteristics of raw water, ozonated water and BAC filtrate are shown in tableau 7. A dose of 5 mg O<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> (0.9 mg O<sub>3</sub>/mg C) resulted in reductions of 42 % for UVA<sub>254</sub> (p < 0.05) and 7% for DOC (p= 0.17). The reduction in specific UVA<sub>254nm</sub> (SUVA = UVA<sub>254</sub>/DOC) of 61 % (p< 0.05) is likely due to the reduction of the hydrophobic fraction of DOC, as ozone has been shown to destroy C=C and C-O functional group of aromatic and phenolic compounds which adsorb UV at 254 nm (Lin & Hsien, 2011). BAC filtration did not significantly affect the UVA<sub>254</sub> (p= 0.36) but reduced the DOC concentration by 25% (p<0.05). The reduction in DOC was likely due to biodegradation as the BAC had been exhausted in adsorption.



Tableau 7 : Characteristics of raw water, ozonated and BAC filtrate

Parameters		Raw		Ozonated		BAC filtrate	
		July, 4 <sup>th</sup>	July, 24 <sup>th</sup>	July, 4 <sup>th</sup>	July, 24 <sup>th</sup>	July, 4 <sup>th</sup>	July, 24 <sup>th</sup>
<b>pH</b>	-	6.7	7.2	7.0	7.4	6.7	6.8
<b>DOC</b>	(mg L <sup>-1</sup> )	5.7	4.9	5.3	4.6	4.2	3.8
<b>UV<sub>254</sub></b>	(cm <sup>-1</sup> )	0.17	0.15	0.10	0.07	0.08	0.07
<b>SUVA</b>	(m <sup>-1</sup> mg <sup>-1</sup> L)	3.0	3.0	1.9	1.4	1.9	1.8
<b>Turbidity</b>	(NTU)	8.7	15	10.9	16.0	4.7	9.8

Size exclusion chromatography (SEC) with UV detection at 260 nm was used to gain insight into the effect of ozonation and BAC filtration on NOM characteristics (figure 40). Ozonation reduced the UV absorbance for low molecular weight organics (< 350 Da), building blocks (350-500 Da) and humic substances (1-20 kDa). The UV absorbance of higher molecular weight organic material (> 20 kDa) was not significantly affected by ozonation. Considering that ozonation did not affect the DOC concentration, the SEC results suggest that ozonation preferentially reacted with the lower molecular weight hydrophobic fraction of DOC to generate degradation products with fewer C=C and C-O functional groups. Ozonation had a greater impact than BAC filtration on reducing the UVA<sub>260nm</sub>. This is consistent with studies by others authors that have indicated that the hydrophobic fraction of DOC is resistant to microbial degradation (Lin & Hsien, 2011; Ohlenbusch, Hesse, & Frimmel, 1998). SEC with organic carbon detection would have been necessary to observe the breakdown products and the removal of biopolymers which do not extensively adsorb at 260 nm.

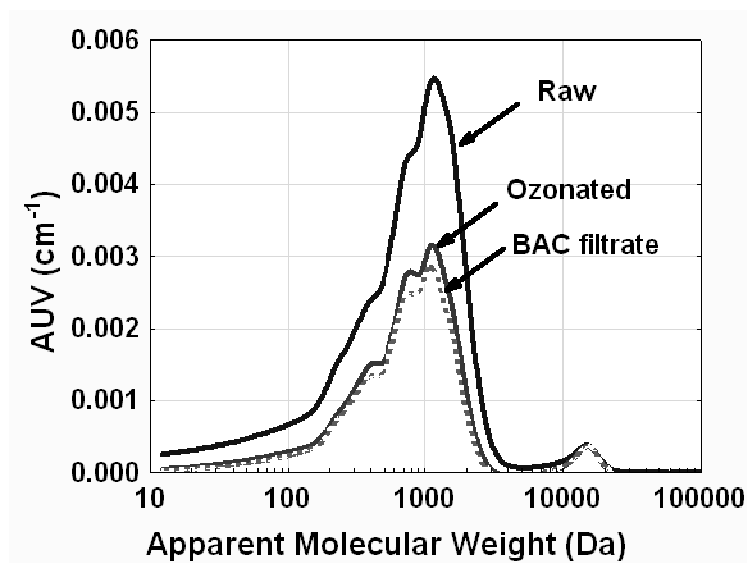


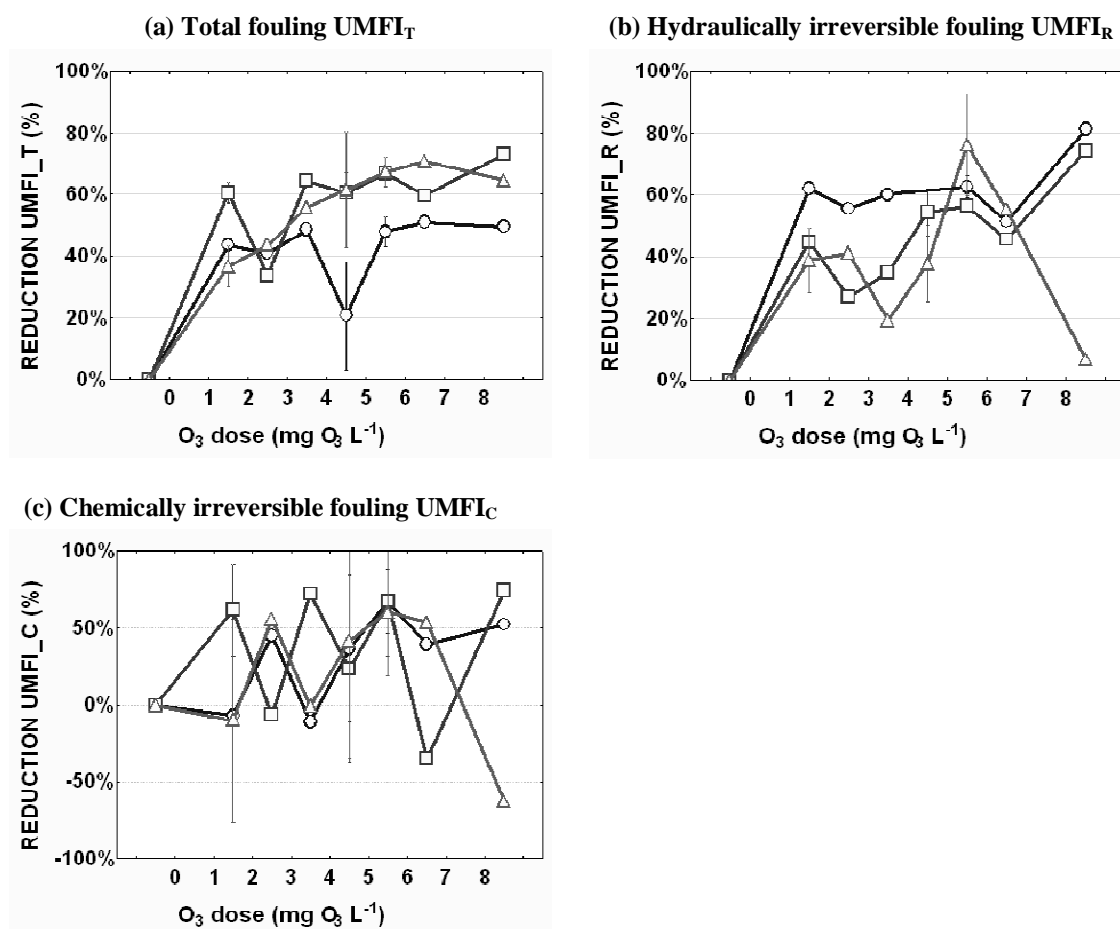
Figure 40: Effects of ozonation and BAC filtration on AMWD: UVA response (at 260 nm) in  $\text{cm}^{-1}$  versus MW in Da

### Reduction of fouling by ozonation

The ozone dose had a significant impact on total fouling ( $p < 0.05$ ) as shown in figure 41a. The greatest effect was observed with the lowest ozone dose considered ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ). At an ozone dose of  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , the  $\text{UMFI}_T$  decreased by 44%, 63% and 41% for the polymeric membrane (UF\_PES), the UF ceramic membrane (UF\_Si) and the MF ceramic membrane (MF\_Ti), respectively. Further increasing the ozone dose did not further reduce the  $\text{UMFI}_T$  for either UF membranes (PES and Si). Song et al. (2010) also observed an optimal ozone dosage of  $1.5 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$  for a MF PVDF membrane (range tested :  $0.5$  to  $3 \text{ mg-O}_3 \text{ L}^{-1}$ ). Ozone oxidation was found to change the composition and hydrophobicity of organic matter (Lin & Hsien, 2011), thus affecting membrane permeability. On the other hand, further increasing the ozone dose further reduced  $\text{UMFI}_T$  for the MF membrane (MF\_Ti). At a dose of  $8 \text{ mg L}^{-1}$  for the MF membrane, the  $\text{UMFI}_T$  decreased by 65%.

For the ceramic membranes, a similar trend to that observed for total fouling was observed for hydraulically irreversible fouling (figure 41b). However, no statistically significant trends could be observed for the polymeric membrane (UF\_PES) as the  $\text{UMFI}_R$  observed for UF\_PES was generally less than the  $\text{UMFI}_{\text{MIN}}$ . Similarly, no statistically significant trends could be noted for

chemically irreversible ( $UMFI_C$ ) fouling for all membranes as the  $UMFI_C$  were less than the  $UMFI_{MIN}$  (figure 41c).



UF\_PES (circles), UF\_Si (squares) and MF\_Ti (triangles) for increasing ozone dosages. Whiskers show standard error on replicates performed over the 6 month study

Figure 41: Impact of ozone on fouling reduction for the three membranes investigated.

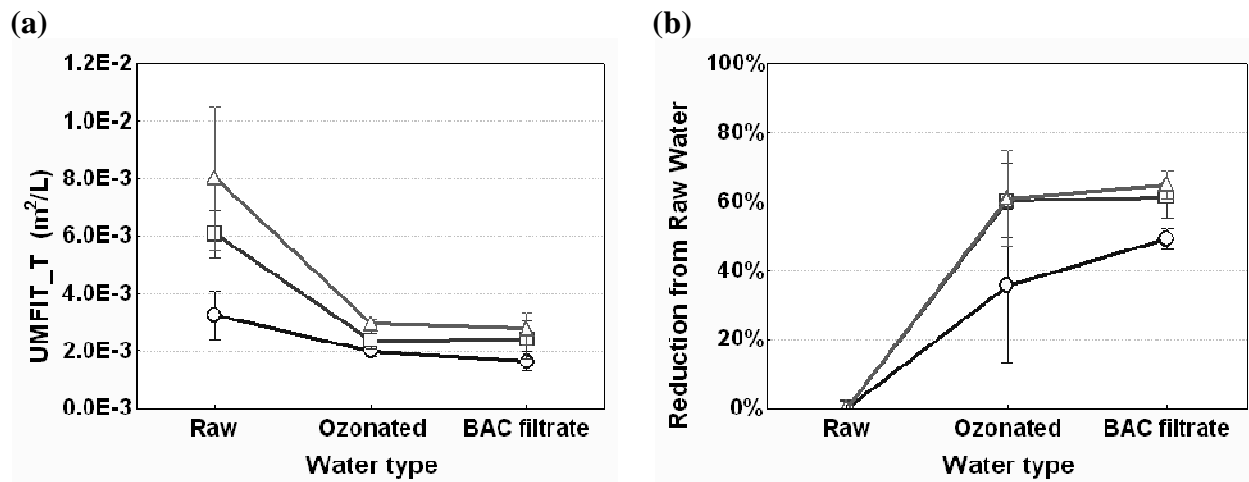
### Reduction of fouling by BAC filtration

The impact of a sequential ozonation followed by BAC filtration on fouling was also investigated (figure 42). The absolute (figure 27a)  $UMFI_T$  and relative reductions compared to raw waters (figure 42b) are provided for each membrane and water types. Pre-ozonation (5 mg L<sup>-1</sup>) reduced the  $UMFI_T$  by 36 % for the polymeric membrane (UF\_PES), while a higher reduction in the

UMFI<sub>T</sub> ( $\approx 60\%$ ) was observed for the ceramic membranes. The addition of a BAC filter after ozonation did not lead to a further reduction in the UMFI<sub>T</sub> any of the membranes.

The role of biofiltration for reducing membrane fouling has been investigated by many authors. Previous studies have indicated that BAC filtration may reduce fouling, a phenomenon linked with a reduction of the TSS level (S. T. Nguyen & Roddick, 2010). However, these previous studies focused on the use of biofiltration for wastewater treatment, rather than for the treatment of raw drinking water sources. Huck et al. (2008) emphasized that the performance of BAC was mostly related to its ability to reduce biopolymers and colloidal matter. Such performance may be impacted by BAC filter design (e.g. EBCT). A reduction in membrane fouling with BAC filtration is not always achieved as demonstrated by Xiong (2005) for low pressure membranes and Kim et al. (2007) for NF. In the present study, the BAC filter achieved moderate turbidity removal (40-60 %) and substantial DOC removal ( $p < 0.05$ ) as the later was reduced from 5.3 to 4.2 mg L<sup>-1</sup>. However, the effect of BAC filtration on UMFI<sub>T</sub> was not statistically significant. One potential explanation for the lack of fouling reduction might be related to the fact that waters had been pre-ozonated before BAC filtration. Hallé et al. (2009) observed significant reduction of fouling by the use of biological filter prior to membrane filtration, a gain that was attributed to the lowering of the biopolymers. However, the influent water used in their study was not ozonated. In the present study, the HPSEC-UV analysis supports the idea that ozonation (0.9 mg O<sub>3</sub> / mg C) modified the AMWD more extensively than BAC filtration. Although no biopolymer data is available, we can expect that content of the NOM would also have been impacted by this level of ozonation.

Note that only the impact of BAC on the UMFI<sub>T</sub> was tested. Therefore, we cannot disregard the hypothesis that hydraulically and chemically irreversible fouling may have been reduced by BAC filtration. In all cases, the interactions between ozonation and BAC filtration should be the topic of further investigations.



UF\_PES (circles), UF\_Si (squares) and MF\_Ti (triangle) - as a function of water type. Raw water was ozonated at  $5.5 \pm 0.2$  mg O<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>. Empty bed time contact (EBCT) of BAC was 11 min. Whiskers show standard errors.

Figure 42: Reductions of total fouling (UMFIT) for the three membranes

## Summary and conclusion

The following conclusions were derived from this study.

1. The chemically irreversible fouling (UMFI<sub>C</sub>) was below the detection limit UMFI<sub>MIN</sub>, thus too low to be adequately quantified with the UMFI procedure. Irreversible fouling should be measured on multiple filtration cycles and over a longer period for better assessment of membrane performance.
2. Permeate and backwash fluxes may have influenced the extent of total and hydraulically irreversible fouling. Further research would be needed to evaluate the impact of membrane chemistry, hydrodynamic condition and membrane pore size on irreversible fouling of ceramic membranes.
3. Ozonation reduced the UVA<sub>260nm</sub> of low molecular weight organics (< 350 Da), building blocks (350-500 Da) and humic substances (1-20 kDa). The SEC results suggest that ozonation preferentially reacted with the lower molecular weight hydrophobic fraction of DOC to generate degradation products with fewer C=C and C-O functional groups.
4. At an ozone dose of 1 mg L<sup>-1</sup>, the UMFI<sub>T</sub> decreased by 44%, 63% and 41% for the polymeric membrane (UF\_PES), the UF ceramic membrane (UF\_Si) and the MF ceramic

membrane (MF\_Ti), respectively. Increasing the ozone dose beyond 1 mg L<sup>-1</sup> did not lead to significant additional reductions in fouling except for the MF\_Ti membrane.

5. For the ceramic membranes, a similar trend to that observed for total fouling was observed for hydraulically irreversible fouling. However, no statistically significant trends could be observed for the polymeric membrane as the hydraulically and chemically irreversible fouling were too low.
6. Even though BAC filtration removed on average 50% of the turbidity and 25% of DOC, the effect of BAC filtration compared to ozonation on total fouling was not statistically significant. However, we cannot disregard the hypothesis that hydraulically and chemically irreversible fouling may be reduced by BAC filtration.

Further studies are warranted in order to assess correctly the interdependence of ozonation and BAC filtration on membrane performance.

## **Acknowledgement**

The assistance of Edith Laflamme from John Meunier Inc. and the participating water utility was highly appreciated. This study was funded by the NSERC Industrial Chair in Drinking Water Treatment (<http://www.polymtl.ca/chaireeau/index.php>) which is supported by the City of Montreal, John-Meunier Inc. and the City of Laval.

## A. Informations générales sur les membranes en polymère (NORIT X-Flow)

### a. Membranes UFC M5 LE

#### CAPFIL ULTRAFILTRATION MEMBRANE UFC M5 LE

##### BASIC CHARACTERISTICS

- Hydrophilic polyethersulfone membrane
- Capillary membrane available in 0.8 and 1.5 mm
- Structure asymmetric/microporous
- Developed for inside-out filtration
- Developed for use in large-scale processes for water purification
- High performance and a very good anti-fouling behaviour
- Membrane elements can be backflushed for efficient membrane cleaning

##### APPLICATIONS

- Pre-treatment RO and NF
- Surface water
- Drinking and process water production
- Recovery of sandfilter backwash water
- Waste water treatment

##### MEMBRANE COMPOSITION

- Hydrophilic membrane composed of a blend of polyvinylpyrrolidone and polyethersulfone (patented)
- M5: Contains glycerine for pore protection and bisulfite for prevention of microbiological growth

##### PERFORMANCE DATA

parameter	unit	UFC M5	remarks
Transmembrane pressure	kPa	-300.....+300	
pH feed		2 - 12	
Chlorine exposure	ppm.h	250000	500 ppm max. at 0 - 40 °C
Temperature	°C	1 - 80	

Operation of membranes at any combination of maximum limits of pH, concentration, pressure or temperature, during cleaning or production, will severely influence the membrane lifetime.

## SOLVENT RESISTANCE

Since the resistance of the membrane to solvents strongly depends on the actual process conditions, the indications given below should only be considered as guidelines.

Acids,	++
Bases,	++
Organic esters, ketones, ethers	—
Aliphatic alcohols	+
Aliphatic hydrocarbons	+
Halogenated hydrocarbons	—
Aromatic hydrocarbons	—
Polar organic solvents	—
Oils	++

## CLEANING

Depending on the nature of the feed solution the following cleaning agents can be chosen:

Chemical	: NaOCl (active chlorine)	200 ppm max. at 40 °C max. and max. 30 minutes per day
	: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100-200 ppm at 40 °C max.
	: NaOH + EDTA	pH ≤ 12 + 1 wt%
	: HCl	pH ≥ 1
	: Citric acid	2 wt%
	: Enzymatic compounds	

It is recommended to keep the pH between 1 and 13 and not to exceed a temperature of 80°C (depending on the module type) during cleaning and/or disinfection.

If those standard cleaning techniques fail to remove the foulants, more concentrated cleaning solutions can be tried. Please contact X-Flow for recommendations.

It has to be stressed, however, that no warranty can be given on the efficiency of any cleaning nor on the membrane performance after such cleaning attempts.

## STORAGE

New membrane modules can be stored as supplied.

Membrane modules should be stored in a dry, normally ventilated place, away from sources of heat, ignition and direct sunlight. Store between 0 and 40 °C.

The membrane modules should not be subjected to any freezing temperatures.

After use, UF membranes need to be stored wet at all times.

To avoid biological growth during shutdowns or storage, wet membranes should be treated with a compatible biocide. The membrane is compatible with many common disinfecting agents or biocidal preservatives. For short-term shutdowns, a daily flush with permeate quality water containing up to 2.0 ppm free available chlorine for 30 to 60 minutes may be adequate for bacteria control.

In case of long-term storage, membranes should be cleaned before the disinfection step is carried out. For disinfection, a 1% sodium metabisulfite solution can be used. In either situation, modules should be stored hydraulically filled.

For more information please write or call to:

X-Flow B.V.  
P.O.Box 739  
7500 AS Enschede  
The Netherlands

Phone: + 31 (0)53 4287350  
Fax: + 31 (0)53 4287351  
E-mail: [info@xflow.nl](mailto:info@xflow.nl)  
Web site: [www.x-flow.com](http://www.x-flow.com)



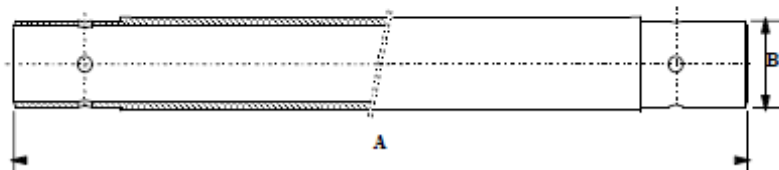
Note: The information and data contained in this document are based on our general experience and are believed to be correct. They are given in good faith and are intended to provide a guideline for the selection and use of our products. Since the conditions under which our products may be used are beyond our control, this information does not imply any guarantee of final product performance and we cannot accept any liability with respect to the use of our products. The quality of our products is guaranteed under our conditions of sale. Existing industrial property rights must be observed.

CAPF-0815-UF05LE-0625



## b. Module utilisé pour le montage expérimental

### 1" CAPFIL MEMBRANE MODULE PSU RX-300



#### MODULE SPECIFICATIONS

module type	hydraulic membrane diameter (mm)	membrane area (m <sup>2</sup> )	module length A (mm)	module outer diameter B (mm)
RX-300 PSU	0.8	0.07	300	23.9
RX-300 PSU	1.5	0.04	300	23.9

#### MATERIALS OF CONSTRUCTION

- housing : polysulfone
- potting : epoxy
- membrane : see membrane data sheets

#### CONNECTION SPECIFICATIONS

Designed for use in the X-Flow T/RX-300 test unit;  
or use with end cap  $\varnothing$  23.9 mm.

**OPERATING SPECIFICATIONS:**

maximum system pressure (*) [kPa]	maximum transmembrane pressure (*) [kPa]	maximum backflush pressure (*) [kPa]	maximum operating temperature (*) [°C]
at 20 °C : 800	at 0 – 40 °C : 300	at 0 – 30 °C : 200	60
at 40 °C : 600	at 40 – 60 °C : 200	at 30 – 60 °C : 150	
at 60 °C : 400			

(\*) final maximum operating limits are determined by the lowest values of the membrane and module pressure and temperature specifications (see also membrane data sheet) !

- Backwash water should be free of particulates and should be of permeate quality or better.
- Backwash pumps should be made of non-corroding materials: plastic or stainless steel. If compressed air is used to pressurize the backwash water, do not allow a two-phase air/water mixture to enter the module.
- To avoid mechanical damage, do not subject the membrane module or element to sudden temperature changes, particularly decreasings. Do not exceed 60 °C process temperature. Bring the module or element back to ambient operating temperature slowly (typical value 1 °C/min). Failure to adhere to th is guideline can result in irreparable damage.

**PROCESS CHARACTERISTICS (water, 20 °C)**

module type	membrane diameter [mm]	flow rate (*) [m <sup>3</sup> /h]	pressure-drop across module at 1 m/s [kPa]	pressure-drop across module at 2 m/s [kPa]
RX-300 PSU	0.8	0.36 x v	15	30
RX-300 PSU	1.5	0.25 x v	4	17

(\*) superficial velocity (v) in m/s

For more information please write or call to:

X-Flow B.V.  
P.O.Box 739  
7500 AS Enschede  
The Netherlands

Phone: + 31 (0)53 4287350  
Fax: + 31 (0)53 4287351  
E-mail: [info@xflow.nl](mailto:info@xflow.nl)  
Web site: [www.x-flow.com](http://www.x-flow.com)



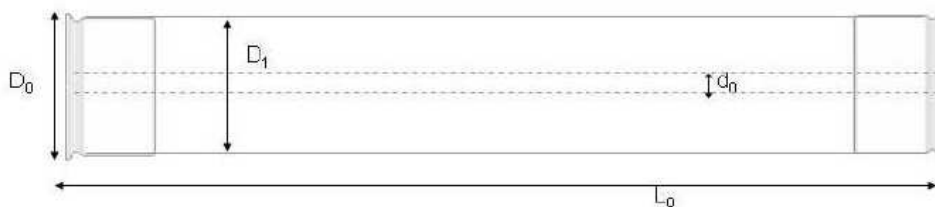
Note: The information and data contained in this document are based on our general experience and are believed to be correct. They are given in good faith and are intended to provide a guideline for the selection and use of our products. Since the conditions under which our products may be used are beyond our control, this information does not imply any guarantee of final product performance and we cannot accept any liability with respect to the use of our products. The quality of our products is guaranteed under our conditions of sale. Existing industrial property rights must be observed.

CAPF-RX300-PSU-0625

### c. Module utilisé à l'usine pilote

#### 4" CAPFIL MEMBRANE MODULE PSU

##### S-30 FSFC



#### ELEMENT SPECIFICATIONS

module type	hydraulic membrane diameter [mm]	membrane area [m <sup>2</sup> ]	length L <sub>0</sub> [mm]	permeate collector inner diameter d <sub>0</sub> [mm]	feed connection D <sub>0</sub> [mm]	module diameter D1 [mm]
S-30 FSFC PSU	0.8	6.2	1047	16.3	119	100
S-30 FSFC PSU	1.5	3.6	1047	16.3	119	100

#### MATERIALS OF CONSTRUCTION

- housing : polysulfone
- flow distributor: : polyethersulfone
- potting : epoxy
- membrane : see membrane data sheets

## CONNECTION SPECIFICATIONS

- Feed side  
Endcap axial, connected with standard 4" (119 mm) Tri-clamps with 4 inch gasket seal
- Permeate side  
Endcap axial, connected with standard 1½" (50.5 mm) Tri-clamp with 1½" inch gasket seal.  
13x2mm O-rings for permeate connector of endcap.  
(see also data sheet for connection parts)

## OPERATING SPECIFICATIONS

maximum system pressure (*) [kPa]	maximum transmembrane pressure (*) [kPa]	maximum backflush pressure (*) [kPa]	maximum operating temperature (*) [°C]
at 20 °C: 800	at 0 – 30 °C : 300	at 0 – 30 °C : 200	60
at 40 °C : 600	at 30 – 60 °C : 200	at 30 – 60 °C : 150	
at 60 °C : 400			

(\*) final maximum operating limits are determined by the lowest values of the membrane and element pressure and temperature specifications (see also membrane data sheet) !

- Backwash water should be free of particulates and should be of permeate quality or better.
- Backwash pumps should be made of non-corroding materials: plastic or stainless steel. If compressed air is used to pressurize the backwash water, do not allow a two-phase air/water mixture to enter the element.
- To avoid mechanical damage, do not subject the membrane module or element to sudden temperature changes, particularly decreasings. Do not exceed 60 °C process temperature. Bring the module or element back to ambient operating temperature slowly (typical value 1 °C/min). Failure to adhere to th is guideline can result in irreparable damage.

## PROCESS CHARACTERISTICS (water, 20 °C)

element type	membrane diameter [mm]	flow rate (*) [m <sup>3</sup> /h]	pressure-drop across element at 1 m/s [kPa]	pressure-drop across element at 2 m/s [kPa]
S-30 FSFC PSU	0.8	4.7 x v	48	100
S-30 FSFC PSU	1.5	5.0 x v	14	56

(\*) superficial velocity (v) in m/s

For more information please write or call to:

X-Flow B.V.  
P.O.Box 739  
7500 AS Enschede  
The Netherlands

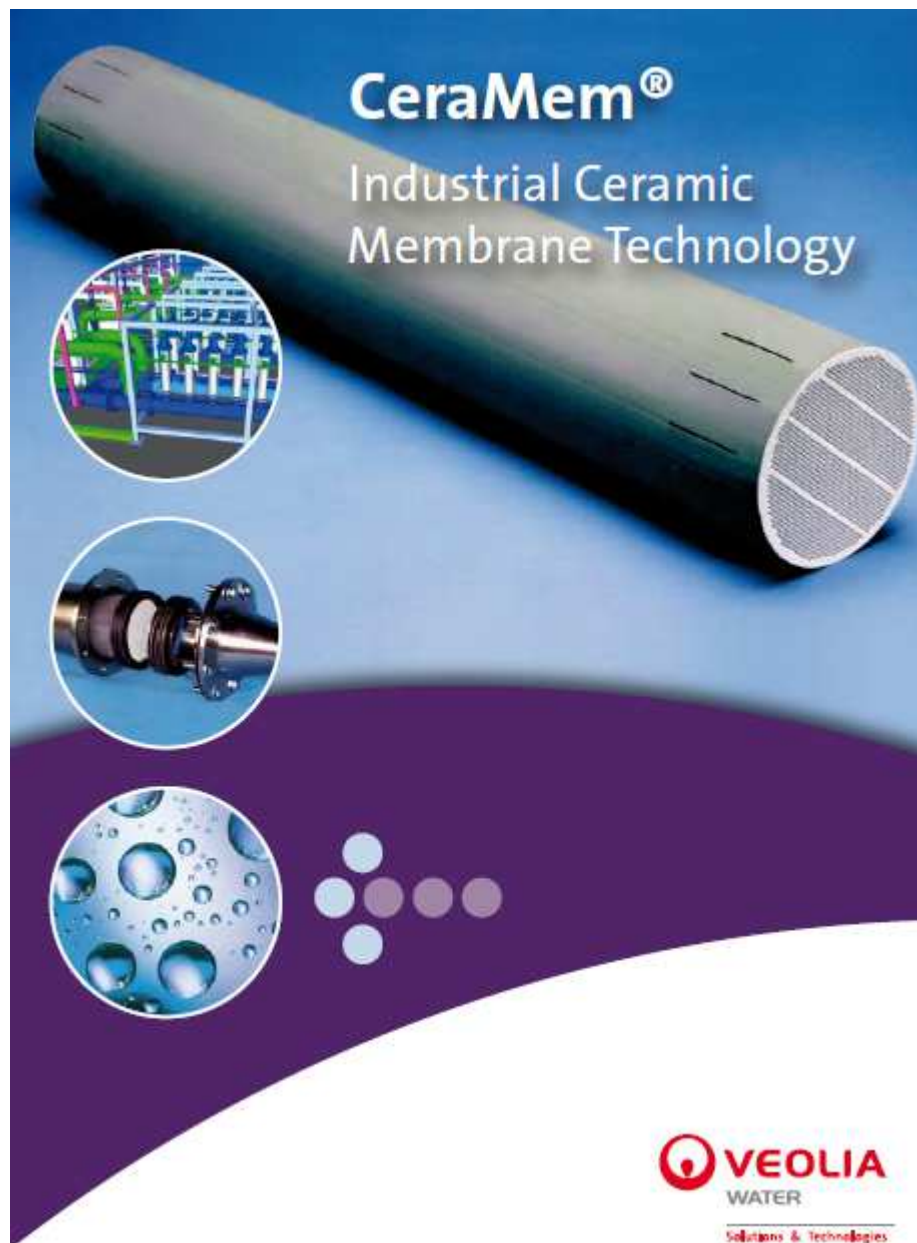
Phone: + 31 (0)53 4287350  
Fax: + 31 (0)53 4287351  
E-mail: [info@xflow.nl](mailto:info@xflow.nl)  
Web site: [www.x-flow.com](http://www.x-flow.com)



**Note:** The information and data contained in this document are based on our general experience and are believed to be correct. They are given in good faith and are intended to provide a guideline for the selection and use of our products. Since the conditions under which our products may be used are beyond our control, this information does not imply any guarantee of final product performance and we cannot accept any liability with respect to the use of our products. The quality of our products is guaranteed under our conditions of sale. Existing industrial property rights must be observed.

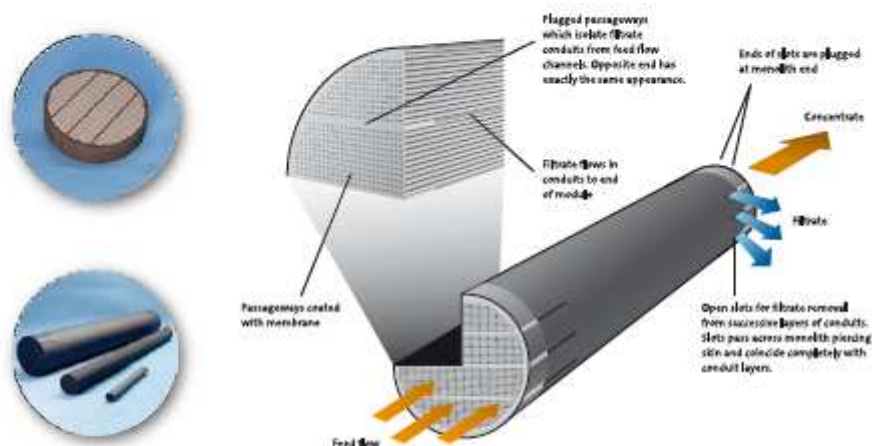
CAPF-AQF-S30-PSU-0625

## B. Informations générales sur les membranes en céramique (CÉRAMEM)



CeraMem® ceramic membranes are a proprietary technology platform that combines innovative design features and unique materials of construction to provide ceramic membrane modules with exceptional performance for microfiltration (MF) and ultrafiltration (UF) applications.

This proprietary design allows the utilization of large-diameter ceramic monolith membranes that reduce the overall footprint of installed equipment in operating environments unsuitable for conventional membrane products.



#### Operating Conditions for Standard Metal Oxide Membranes

Operating Parameter	Range
Maximum Temperature	Above 150°C, dependent upon seals and housing selection <sup>1</sup>
Maximum Trans-Membrane Pressure	Above 150 psi (10 bar), dependent upon housing selection
pH Range (all except 5mm membrane)	2 - 13
pH Range 5mm	2 - 9 <sup>2</sup>
Recommended Crossflow Velocity	9 - 12 ft/sec (3-4 m/sec)
Volumetric Flow Rate for 12 ft/sec	400 gpm (90 m <sup>3</sup> /hr) <sup>3</sup>
Pressure Drop at 12 ft/sec for 2 mm channel	19 psi (1.3 bar), H <sub>2</sub> O @ 25°C
Pressure Drop at 12 ft/sec for 5 mm channel	7 psi (0.5 bar), H <sub>2</sub> O @ 25°C

<sup>1</sup> Housing options available are FRP and various steels including SS316, SS304 and SS2205. Various elastomeric seals are available, including EPDM and Viton®.

<sup>2</sup> Highly hydrophilic, non-fouling membrane for non-alkaline service.

<sup>3</sup> At 12 ft/sec crossflow velocity, corresponds to 0.039 (2 mm channel) and 0.030 (5mm channel) theoretical hp/ft<sup>2</sup>. In metric units, crossflow velocity is 3.7 m/sec and the power consumption is 0.33 (2 mm channel) and 0.24 (5 mm channel) theoretical kW/m<sup>2</sup>.



## ●● Applications

CeraMem® ceramic membrane's cutting-edge design and leading performance makes these products suitable for MF/UF applications for several harsh operating industrial applications including: de-oiling and silica removal from oilfield produced water, desalter bottoms de-oiling, traditional industrial uses in treating wastewater, industrial membrane bioreactors (MBR's), laundry waste and chemical production. Process applications include synthetic fuel production and food and beverage.

APPLICATIONS	
<b>Oils</b>	⑤ De-oiling and silica removal of oilfield produced water, desalter bottoms deoiling, oily water emulsions, edible oils, waste oil treatment
<b>Water and Wastewater</b>	⑤ Industrial effluent membrane bioreactors, industrial laundry wastewater treatment, MF and UF applications from Fischer-Tropsch reactions, alkaline cleaner recovery, precipitated metals removal (hydroxide, sulfide, etc), TSS and O&G removal for reuse of process water, cutting oil emulsion treatment, rolling mill emulsion treatment, etch solution recycle
<b>Chemicals</b>	⑤ Solvents, latex dispersions, glycerin purification, paints
<b>Foodstuffs</b>	⑤ Sugars, starches, milk, whey, yeasts, juices

## ●● Key Features

- ⑤ Robust, large-diameter monoliths as membrane supports
- ⑤ New, chemically-durable, highly abrasion-resistant ceramic MF & UF membranes
- ⑤ Very high packing density with large membrane area in a single membrane module (10.7 m<sup>2</sup>)
- ⑤ Flexible cleaning and regeneration

### BENEFITS

- ⑤ Competitive module, life-cycle and systems costs
- ⑤ Designs available with low-fouling properties
- ⑤ Suitable for elevated temperature operation & processing of non-aqueous media
- ⑤ Reduces power consumption through reduced crossflow velocity operation without adverse membrane fouling

CeraMem® ceramic membrane products are a "second generation" membrane technology integrating enhancements developed through research and development, pilot testing, and commercial installations.



## ●● Ideal for Feasibility Studies & Pilot Testing

Lab (27 mm x 305 mm) and pilot (67 mm x 864 mm) scale membrane elements are available for development work in both the 2 mm and 5 mm square channel formats. Test equipment is available for lease and sale, or feasibility trials can be performed in house. Lab scale membrane modules are available with an area of 0.07 m<sup>2</sup> (5 mm) and 0.13 m<sup>2</sup> (2 mm). Pilot scale membrane modules are available with an area of 1.0 m<sup>2</sup> (5 mm) and 2.5 m<sup>2</sup> (2 mm).

*Note: 1 m<sup>2</sup> = 10.8 ft<sup>2</sup>. Lab scale modules typically employ a circulation pump of flow 3 m<sup>3</sup>/hr (13 USgpm) and pilot scale membranes typically employ a pump of flow 16 m<sup>3</sup>/hr (70 USgpm). Please contact us for further information.*

USA  
Membrane Technology Center  
12 Clematis Avenue  
Waltham, MA 02453  
Tel.: +1-781-899-4495  
Fax: +1-781-899-6478

World Headquarters  
L'Aquarène  
1, place Montgolfier  
94417 Saint Maurice Cedex  
FRANCE

North American Headquarters  
401 Harrison Oak Blvd, Suite 100  
Cary, NC 27513

[www.veoliawaterst.com/ceramem](http://www.veoliawaterst.com/ceramem)  
[ceramem.info@veoliawater.com](mailto:ceramem.info@veoliawater.com)

*CeraMem® ceramic membranes are another example of innovation from Veolia Water Solutions & Technologies (VWS), the worldwide leader in water and wastewater treatment solutions.*

*Through research and development, as well as successful installations in a variety of applications, VWS continues to develop membrane-based processes and technological expertise. Numerous novel membrane module types are being developed including different module geometries, surface chemistries and housing arrangements.*





## **C. Différence de l'eau prétraitée entre les trains OMF et OFM de l'usine pilote**

### **a. Suivi des trains OMF et OFM sur une courte période**

La température et le pH après ozonation (filière OMF) et après la filtration biologique (filière OFM) ont été comparés aux caractéristiques de l'eau brute (figure 43). On remarque une légère augmentation de la température de l'eau filtrée sur charbon actif, qui peut s'expliquer par le réchauffement de l'eau par l'atmosphère ambiante de l'usine pilote lors de sa filtration biologique. On remarque aussi une diminution du pH après chaque prétraitement. La diminution du pH après la préozonation peut être causée par la réaction d'inhibiteurs de radicaux  $\text{OH}\cdot$  présents dans la MON (von Gunten, 2003) et par une faible minéralisation du carbone organique en acide carbonique. La faible alcalinité de la rivière l'Assomption (en moyenne  $40 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ ) ne permet pas d'avoir un effet tampon sur le pH. La diminution du pH après la filtration biologique est un phénomène qui a été observé lors de l'utilisation du charbon actif Picabiol®. Ce charbon a été activé en chauffant à haute température des granules de bois et d'acide phosphorique, et des concentrations résiduelles (entre 3 et 12 % en poids) non négligeables d'acide phosphorique peuvent être relarguées durant son opération (Chesneau et al., 2002). Bien que le charbon actif utilisé dans l'usine pilote était âgé de 6 mois, il est fort probable que la diminution du pH observée soit causée par un relargage d'acide phosphorique plutôt que par une activité microbienne.

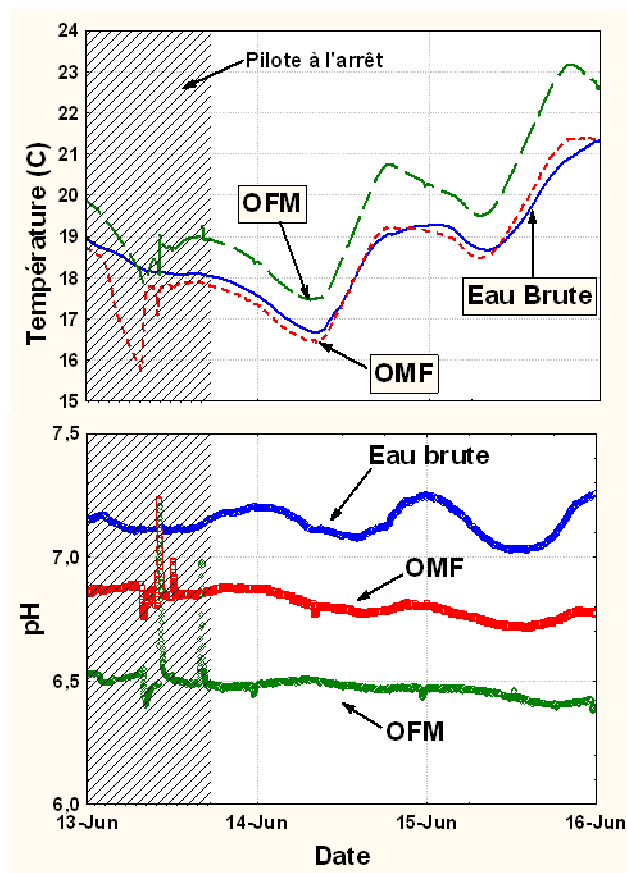


Figure 43 Température et pH à la sortie des membranes des deux filières de traitement

La turbidité a été suivie à l'eau brute, à l'eau filtrée sur le CAB et au perméat d'ultrafiltration (figure 44). La majeure différence entre les deux filières est la turbidité à la sortie de la colonne de filtration. Dans le cas de la filière OMF, l'étape de filtration biologique se situe après la filtration membranaire et se situe à la fin de la chaîne de traitement. La membrane d'ultrafiltration permet d'enlever la quasi-totalité de la turbidité, ce qui permet de maintenir une turbidité de l'ordre de 0,1 UTN à la sortie du filtre biologique. Rappelons que des crédits d'enlèvement pour *Cryptosporidium* sont accordés si la turbidité à la sortie du filtre est inférieure à 0,3 UTN (Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs (MDDEP), 2006). Ainsi la filière OMF permet deux étapes de filtrations qui pourront chacune obtenir des crédits d'enlèvements de parasites. Cependant, il est aussi probable que des biopolymères et de la biomasse se détache du biofiltre et puisse recroître en aval du procédé. Dans le cas de la filière OFM, la turbidité à la sortie du filtre était de l'ordre de 3 UTN et la turbidité à la sortie du perméat de la membrane de 0,02 UTN. Le filtre biologique ne permet pas d'obtenir des crédits

d'enlèvements pour les parasites, cependant il permet de diminuer la charge de solides en suspension, ce qui réduira le colmatage de la membrane d'UF. De plus, la membrane agit comme une seconde barrière au filtre biologique et empêche que la biomasse puisse se propager en aval du traitement. Cependant, cela peut conduire à long terme à la croissance d'un biofilm le long de la membrane et causer un colmatage plus important.

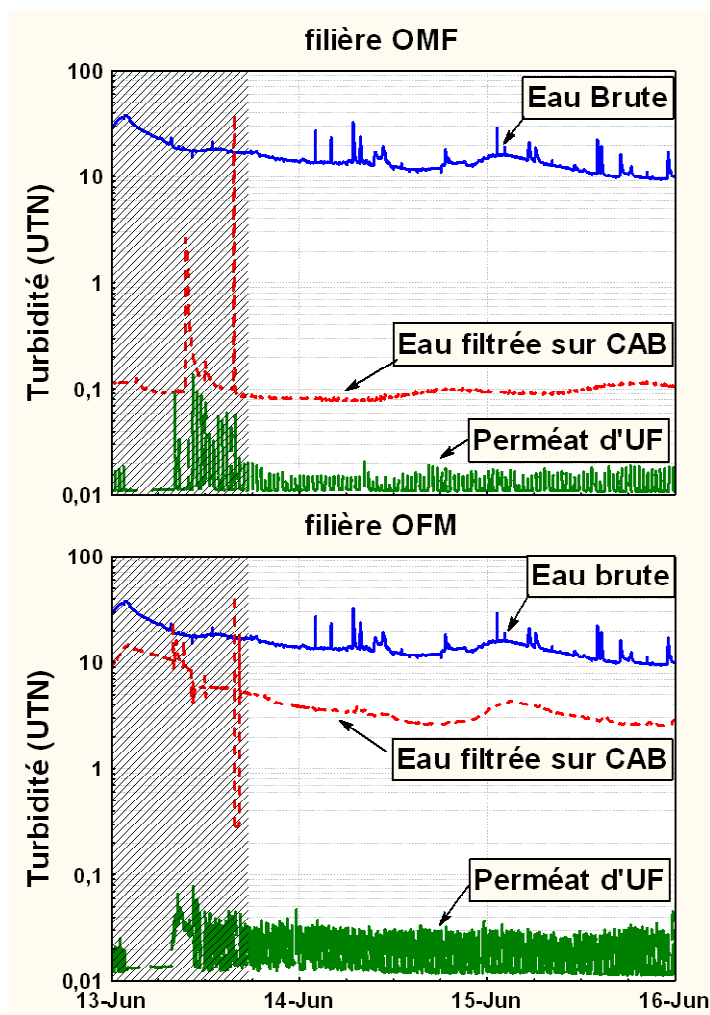


Figure 44: Turbidités de l'eau brute, du perméat d'ultrafiltration et de l'eau filtrée sur du charbon actif biologique des trains OMF (eau) et OFM (bas)

### b. Étude du colmatage de la filière OBM sur 1 mois

Les suivis de la température, du pH et de la turbidité du train OFM durant le mois de juillet ont montré les mêmes tendances que celles discutées au mois de juin (figure 45) : un pH plus faible, une température plus élevée et une turbidité du perméat membranaire inférieure à 0.1 UTN. La

baisse de pH observée le 16 juillet correspond à un nettoyage de la sonde. L'évènement de hausse de turbidité du 21 juillet s'explique par le rejet d'eau de lavage dans la cuve de perméat du train d'OFM.

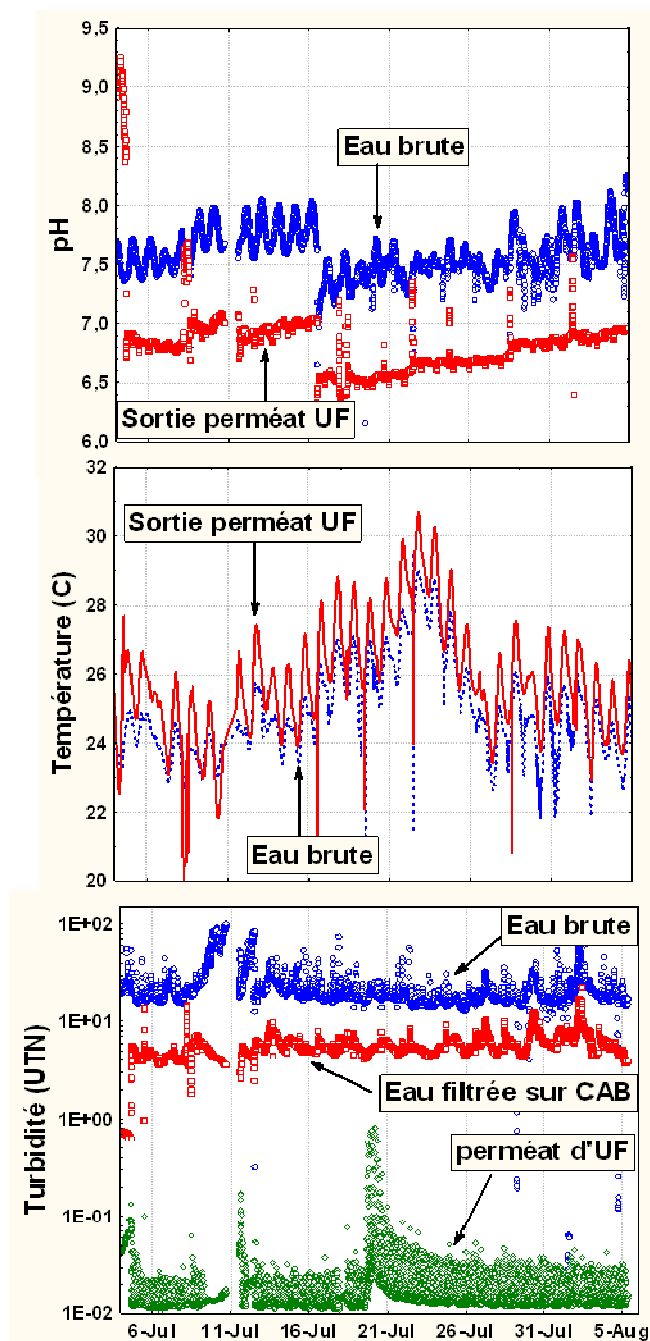


Figure 45: Suivi du pH, de la température et de la turbidité de la filière OFM durant le mois de juillet.